

N° D'ORDRE

888

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CH. ASTRE

Agrégé des Ecoles Supérieures de Pharmacie
Chargé du Cours de Chimie à l'École Supérieure de Montpellier
Membre de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier
Officier d'Académie

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS AMINÉS ET POTASSIQUES DE LA
BENZOQUINONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Juin 1896, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

JOLY,

PELLAT,

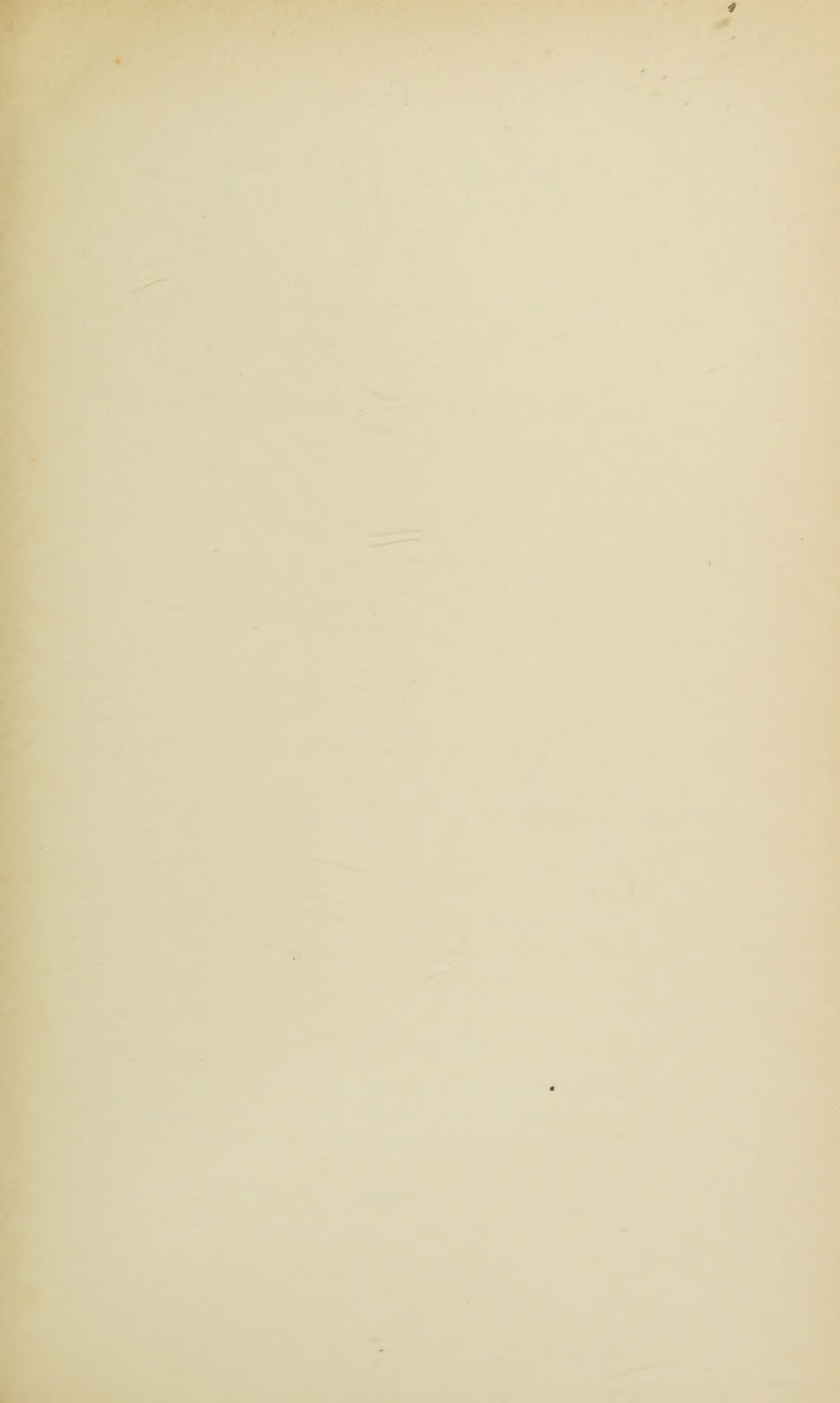
} *Examineurs.*

MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE CHARLES BOEHM

Imprimeur de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier
de la Société Languedocienne de Géographie

1896



13

N^o D'ORDRE

888

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CH. ASTRE

Agrégé des Ecoles Supérieures de Pharmacie

Chargé du Cours de Chimie à l'École Supérieure de Montpellier

Membre de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier

Officier d'Académie

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS AMINÉS ET POTASSIQUES DE LA
BENZOQUINONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Juin 1896, devant la Commission d'examen.



MM. FRIEDEL, *Président.*

JOLY,

PELLAT,

} *Examineurs.*

MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE CHARLES BOEHM

IMPRIMEUR DES ANNALES DE L'ÉCOLE NATIONALE D'AGRICULTURE

DE LA SOCIÉTÉ LANGUEDOCIENNE DE GÉOGRAPHIE

1896

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

DOYEN.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS.....	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expérimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Evolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
PROFESSEURS ADJOINTS.	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KÖENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
SECRÉTAIRE.....	FOUSSEREAU	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. FRIEDEL

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux

A

MONSIEUR J. VILLE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

*Témoignage
de ma profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552017_0049

PREMIÈRE THÈSE

SUR QUELQUES

DÉRIVÉS AMINÉS ET POTASSIQUES

DE

LA BENZOQUINONE

INTRODUCTION

Après l'impulsion donnée à l'étude des quinones par les travaux de Græbe, Fittig, Hesse, etc., les recherches sur ces corps ont subi un temps d'arrêt, et l'on ne compte guère dans ces dernières années qu'un petit nombre de mémoires relatifs à leur étude.

Les derniers travaux des chimistes sur ces substances ont surtout pour objet de démontrer la nature cétonique de la benzoquinone, que quelques auteurs persistaient à regarder comme ayant une constitution différente de celle des autres quinones.

C'est ainsi que Hofmann, Zincke, Hebebrand, Knapp, Schultz, etc., en étudiant l'action des amines primaires et des aminophénols sur la benzoquinone, ont montré qu'il se forme des dérivés quinoniques, résultant de la substitution de deux groupes monovalents (AzHR)' à deux atomes d'hydrogène de la quinone, et que l'on peut dans les composés ainsi formés, comme dans les dicétones,

remplacer un atome d'oxygène quinonique par le radical divalent (AzR)".

Dans la même voie et en opérant avec les acides aminobenzoïques, nous avons constaté, en collaboration avec M. J. Ville, que les amines acides donnent également des dérivés quinoniques par substitution de un ou deux groupements (AzHR)' à un ou deux atomes d'hydrogène, ces dérivés pouvant à leur tour permettre le remplacement d'un atome d'oxygène quinonique par un groupe divalent (AzR)".

L'action des amines à fonction simple ou à fonction mixte semblait ainsi ne mettre en jeu qu'un ou deux atomes d'hydrogène du noyau quinonique. On pouvait dès lors prévoir que la benzoquinone se comporterait de même vis-à-vis des métaux, en particulier des métaux alcalins, et qu'elle pourrait donner des dérivés mono et bi-métalliques. Aussi, après avoir étudié l'action des acides aminés sur la benzoquinone, avons-nous été amené à étudier sur ce corps l'action des métaux alcalins.

Ces recherches nous ont permis d'obtenir des dérivés potassiques de la benzoquinone ainsi que les produits d'oxydation correspondants.

Nous diviserons donc cette étude en trois parties :

Dans la première partie se trouvent décrits les différents dérivés quinone-aminobenzoïques que nous avons obtenus ; certains en collaboration avec M. J. Ville¹.

La deuxième partie comprend les dérivés métalliques que nous avons pu isoler en faisant agir le potassium sur la benzoquinone.

Enfin l'étude des produits d'oxydation de ces dérivés quinone-potassiques fait l'objet de la dernière partie de ce travail.

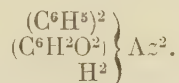
¹ C. R., tom. CXX, pag. 684, et tom. CXX, pag. 878

PREMIÈRE PARTIE

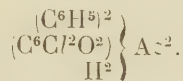
DÉRIVÉS AMINOBENZOÏQUES DE LA BENZOQUINONE

Avant d'aborder l'exposé de nos recherches, nous résumerons aussi brièvement que possible les faits déjà connus touchant l'action de l'ammoniaque et des composés aminés sur les quinones.

Hofmann¹, le premier, en faisant agir l'aniline sur la benzoquinone, en liqueur alcoolique bouillante, obtint des écailles d'un rouge brun, à éclat presque métallique, auxquelles il attribua la constitution suivante :



Il montra en outre dans les eaux mères la présence de l'hydroquinone. Il observait également, fait déjà signalé par Hesse, que l'aniline, en agissant sur le chloranile, donnait un corps cristallisé à écailles brunes et dont la constitution, analogue à celle du corps précédent, pouvait être exprimée par la formule



Ces dérivés quinoniques peuvent en somme être considérés comme dérivant de la substitution de deux groupes monovalents ($\text{AzH.C}^6\text{H}^5$) à deux atomes d'hydrogène de la quinone et à deux atomes de chlore du chloranile.

La formation de dianilidomonochloroquinone



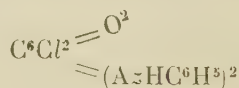
¹ C. R., tom. LVI, pag. 1143.

réalisée par Schultz et Neuhofer ¹, en faisant agir l'aniline sur la trichloroquinone, vint bientôt confirmer le résultat obtenu par Hofmann.

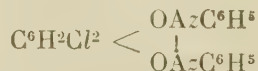
Après ces premiers essais, l'étude de l'action de l'ammoniaque sur les quinones était entreprise par Zincke ², lequel, rappelant les travaux dus à Hof, Plimpton et Wüllfing, montrait que certaines quinones, telles que la phénauthraquinone, donnent dans ces conditions des dérivés par substitution du groupe divalent (AzR)'' à un atome d'oxygène quinonique, tandis que la naphthoquinone et la benzoquinone, dont le groupe quinonique O² reste intact, fournissent des dérivés de la forme C⁶H⁵O²AzHR et C⁶H²O² (AzHR)² par le remplacement de un ou deux groupes aminés monovalents (AzHR) à un ou deux atomes d'hydrogène de la quinone.

Zincke ³ montrait en outre que les dérivés bi-substitués de certaines quinones, de la naphthoquinone notamment, peuvent permettre la substitution d'un atome d'oxygène quinonique par un groupement divalent (AzR)''.

Knapp ⁴ est venu confirmer les idées d'Hofmann et de Zincke sur la constitution de ces dérivés ammoniacaux et aminés, et a montré que la chloranilide, obtenue par l'action de l'aniline sur la quinone chlorée, doit être exprimée par la formule d'Hofmann :



et non par la formule proposée par Wichelhaus ⁵



en faisant remarquer que, par l'action des réducteurs, ce dérivé

¹ D. Ch. Ges., tom. X, pag. 1792.

² *Ibid.*, tom. XII, pag. 1641, et tom. XIV, pag. 92.

³ *Ibid.*, tom. XIV, pag. 1493.

⁴ *Ibid.*, tom. XIV, pag. 1233.

⁵ *Ibid.*, tom. V, pag. 846.

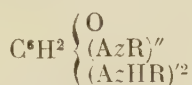
donne le composé hydroquinonique correspondant, alors que si l'hypothèse de Wichelhaus était vraie, il devrait donner de la dichlorohydroquinone et de l'aniline ou de l'hydrazobenzol.

D'ailleurs, en faisant agir l'ammoniaque, l'aniline ou la toluidine sur la trichloro et la tétrachloroquinone ainsi que sur la trichloro-toluquinone et sur la dichloronaphtoquinone, Knapp a toujours obtenu des dérivés résultant de la substitution de un ou deux restes AzH^2 , $AzHC^6H^5$, etc., à un ou deux atomes de chlore, et constitués, par suite, comme l'avait indiqué Hofmann.

Les para et métanitranilines (Hebebrand¹) ainsi que l'o-nitraniline (James Leicester²) donnent, avec les quinones, des combinaisons analogues à celles que fournissent les amines à fonction simple.

Il en est de même de certains aminophénols (Zincke et Hebebrand³). Toutefois on n'a pas obtenu avec ces amines à fonction phénolique, des dérivés par substitution du radical divalent $(AzC^6H^4.OH)''$ à un atome d'oxygène quinonique.

En opérant en solution acétique, Zincke⁴ a pu obtenir avec la benzoquinone, la toluquinone, la xyloquinone et la naphthoquinone des dérivés trianilidés de la forme suivante :



Ces résultats montrent, comme le fait remarquer l'auteur, que la benzoquinone et les quinones de la série benzénique présentent quelques réactions des dicétones et que l'on ne peut tracer de démarcation bien nette entre ces quinones et les corps analogues des autres séries aromatiques.

Les travaux qui précèdent nous ont donné l'idée d'étudier l'action des acides aminés, en particulier des acides aminobenzoïques, sur la benzoquinone.

¹ D. Ch. Ges., tom. V, pag. 1973.

² *Ibid.*, tom. XXIII, pag. 2793.

³ Liebig's; *Ann. der chem.*, tom. CCXXVI, pag. 60.

⁴ D. Ch. Ges., tom. XVIII, pag. 785.

1° ACTION DE L'ACIDE ORTHOAMINOBENZOÏQUE SUR LA BENZOQUINONE.

a). *Acide quinone di-o-aminobenzoïque*¹. — $C^6H^2O^2(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2$. Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acide orthoaminobenzoïque et de benzoquinone, on obtient une liqueur colorée en rouge pourpre, et après quelques heures, on observe la formation d'un précipité rouge brun cristallisé. Si le mélange s'opère à chaud, ce produit apparaît très rapidement. On maintient au bain marie pendant cinq ou six heures, et, après refroidissement, le précipité recueilli sur un filtre est lavé, d'abord à l'alcool, puis à l'eau, jusqu'à ce que cette dernière passe incolore. Le meilleur rendement est réalisé en opérant en solution alcoolique à 50° et dans les proportions de 1^{mol} d'acide o-aminobenzoïque pour 1^{mol},5 de benzoquinone.

Le produit cristallisé, recueilli sur un filtre, est lavé successivement à l'alcool à 50°, puis à l'alcool à 50° et enfin à l'eau distillée jusqu'à ce que cette dernière passe incolore.

Ce corps se présente sous la forme de lamelles microscopiques, d'un rouge brun, isolées ou réunies en faisceaux, insolubles dans le benzène et dans la ligroïne, légèrement solubles dans l'alcool, à peu près insolubles dans l'eau, l'éther et le chloroforme.

Traité par l'acide sulfurique, il donne une liqueur rouge de sang, d'où l'eau le précipite inaltéré sous forme d'un magma rouge brun.

Par l'action de la chaleur il devient pâteux vers 325°, puis se décompose sans fondre et se charbonne, pendant qu'il distille un peu d'aniline et qu'il se dépose des lamelles cristallines d'acide benzoïque sur les parties froides du tube dans lequel on opère.

Ce corps présente une réaction faiblement acide et décompose les carbonates avec dégagement d'anhydride carbonique, surtout quand on opère à chaud.

Il se dissout avec la plus grande facilité dans les bases alcali-

¹ C. R., tom. CXX, pag. 684 et 878.

nes et les amines, et fournit des liqueurs rouge brun foncé. Le passage du gaz carbonique dans ces solutions y détermine l'apparition de flocons bruns, amorphes, mais la précipitation n'est jamais complète et la liqueur surnageante reste fortement colorée.

Avec les bases alcalino-terreuses on obtient, comme avec les alcalis, des solutions brunes, qui par l'exposition à l'air se recouvrent d'une couche de carbonate pendant qu'il se sépare une quantité correspondante de corps primitif.

Les cristaux, desséchés dans le vide sulfurique, sont anhydres, ils ne perdent pas d'eau quand on les porte à l'étuve à 100°. Leur analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I	II	Calculé pour $C^6H^2O^2(AzHC^6H^4CO^2H)^2$
Poids de la substance :	0,258	0,207	
Trouvé CO^2:	0,596	0,4785	
Trouvé H^2O:	0,098	0,075	
Soit C pour 100.....:	62,99	63,04	63,50
— H <i>id.</i>:	4,22	4,02	3,70

Dosage de l'azote

	I	II	Calculé pour $C^6H^2O^2(AzHC^6H^4CO^2H)^2$
Poids de la substance....	0,215	0,219	
Volume de l'azote recueilli $V = 15^{cc},9$		14 ^{cc} ,5	
$H = 765$		766,3	
$t = 10^o$		13°,7	
Azote trouvé.....	0,019154	0,01721348	
Soit azote pour 100.....	7,42	7,86	7,41

Ces nombres répondent à la composition d'un corps de constitution analogue à celle des composés obtenus, dans les mêmes conditions, avec les amines à fonction simple et qui peut être considéré comme dérivant de la benzoquinone par la substitution de deux groupes $AzHC^6H^4CO^2H$ de l'acide aminobenzoïque à deux

atomes d'hydrogène de la quinone. Quant à l'hydrogène mis en liberté dans cette réaction, il transforme une partie de la quinone en hydroquinone.

Nous avons pu, en effet, retirer des eaux mères des prismes incolores, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 169°, présentant en un mot tous les caractères de l'hydroquinone.

La réaction peut donc être exprimée de la façon suivante :



et le corps ainsi obtenu peut être désigné sous le nom d'acide quinone di-o-aminobenzoïque.

Afin de bien établir la constitution du composé précédent, nous avons préparé ses dérivés bipotassique, chlorobenzoylé, nitrosé, et nous avons étudié sur lui l'action des réducteurs.

Dérivé bipotassique. — $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2 (\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{K})^2 2\text{H}^2\text{O}$. Comme nous l'avons déjà indiqué, l'acide quinone di-o-aminobenzoïque se dissout facilement dans une solution de potasse en donnant une liqueur colorée en rouge brun, d'où l'anhydride carbonique le précipite en partie sous forme de flocons rouge brun. Si à la liqueur obtenue par addition d'acide quinone di-o-aminobenzoïque à une solution étendue de potasse, on ajoute environ dix fois son volume d'éther alcoolique (une partie d'alcool absolu, 1 p. 5 d'éther), on obtient un magma de fines aiguilles, lesquelles, lavées sur un filtre au mélange éthéro-alcoolique, et séchées dans le vide sec, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I	II	III	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2 (\text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{K})^2 2\text{H}^2\text{O}$
Poids du sel desséché sous la cloche.....	2,263	0,550	0,3375	
Perte en H^2O à 105°....	0,157			
Soit : H^2O pour cent....	6,94			7,35
Sulfate de potasse trouvé :		0,205	0,127	
Soit potassium.....		0,092	0,05701538	
et potassium pour cent.. :		16,73	16,89	17,18

Le sel analysé est donc le quinone di-o-aminobenzoate bipotassique, cristallisé avec deux molécules d'eau.

Ce corps est sans action réductrice sur l'azotate d'argent et la liqueur de Fehling.

Dérivé chloro-benzoylé. — $(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2\text{C}^6\text{HCl} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^7\text{H}^5\text{O} \\ \text{OC}^7\text{H}^5\text{O} \end{smallmatrix}$
— Afin de nous assurer que la fonction quinone persistait dans le composé obtenu et désigné sous le nom d'acide quinone di-o-aminobenzoïque, nous avons cherché, en le traitant par le chlorure de benzoyle, à le transformer en dérivé chloré du composé hydroquinonique correspondant. On sait, en effet, que le chlorure d'acétyle ou le bromure d'acétyle, transforment les quinones en dérivés chlorés de l'hydroquinone bi-acétylée, correspondant à la quinone employée.

Nous avons chauffé le corps avec un excès de chlorure de benzoyle dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre ; la réaction a commencé vers 120° , comme l'indiquaient les vapeurs d'acide chlorhydrique qui se formaient, elle s'est accélérée vers 160° et est devenue très vive à 190° ; il se dégageait alors de grandes quantités de vapeurs chlorhydriques. On a maintenu la température entre 190° et 200° pendant deux ou trois heures.

Le produit traité, après refroidissement, par le benzène pour enlever le chlorure de benzoyle en excès, a fourni un corps de couleur jaune d'ocre insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Après dessiccation à 105° , il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

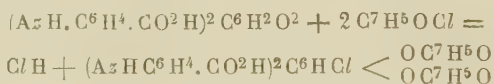
	gr	Théorie pour $(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2\text{C}^6\text{HCl} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^7\text{H}^5\text{O} \\ \text{OC}^7\text{H}^5\text{O} \end{smallmatrix}$
Poids de la substance :	0,2595	
Trouvé CO^2 :	0,620	
id. H^2O :	0,095	
Soit C° :	65,15	65,54
id. H° :	4,07	3,69

Dosage du chlore.

	I	II	Théorie
Poids de la substance...	1,005	0,679	
Trouvé chlorure d'argent :	0,220	0,144	
<i>id.</i> chlore.....	0,054428	0,0356256	
Soit Cl pour cent.....	5,41	5,25	5,70

Ce dérivé chloro-benzoylé se dissout dans une solution étendue de potasse, en donnant un liquide jaunâtre. Traité par l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en acide benzoïque et acide quinone di-o-aminobenzoïque ; si l'on chauffe le mélange de 115 à 120°, dans un long tube, l'acide benzoïque entraîné vient se condenser sur les parties froides du tube, sous la forme de lames nacrées, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et fusibles à 120°.

Les faits qui précèdent, rapprochés de la composition centésimale de ce dérivé, s'accordent pour montrer que l'acide quinone di-o-aminobenzoïque se comporte vis-à-vis du chlorure de benzoyle à la façon des quinones à fonction simple et qu'il se transforme en dérivé benzoylé du composé hydro-quinonique monochloré correspondant d'après l'expression suivante :



Dérivé nitrosé. — (Az Az O. C⁶H⁴. CO³H)²C⁶H²O², H²O.
— Dans 120° environ d'un mélange de deux parties d'acide acétique cristallisable pour une partie d'acide nitrique quadrihydraté pur, on introduit 2 gram. d'acide quinone di-o-amino benzoïque, et on chauffe entre 50 et 40° ; la liqueur reste incolore, le produit n'étant pas attaqué par le mélange acéto-nitrique. On ajoute alors 2 gram. de nitrite de sodium par petites portions, et, dès la première addition de nitrite, la réaction commence, le liquide se colorant immédiatement en rouge foncé.

La réaction, qui s'établit vers 50°, devient très énergique à 40° ;

on maintient cette dernière température jusqu'à ce que le produit se soit totalement dissous.

Il est à remarquer que, pendant la dissolution de l'acide quinine di-o-aminobenzoïque, il ne se produit qu'un très léger dégagement de vapeurs nitreuses.

Le liquide, fortement coloré en rouge, obtenu dans l'opération précédente, est filtré après refroidissement et traité par l'eau, qui y détermine la formation d'un précipité rouge foncé. Ce précipité, lavé à l'eau et séché dans le vide sec, a donné à l'analyse les nombres suivants :

Dosage de l'eau.

		Théorie pour ($\text{AzAzO.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$)
Poids de la substance desséchée		
sous cloche..... :	0 ^{gr} ,714	
Perte en eau à 105°..... :	0,025	
Soit eau pour cent..... :	3,50	3 ^{gr} 967

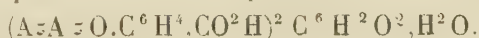
Dosage de l'azote.

	I	II	Théorie
Poids de la substance. :	0,2558	0,2315	
Vol. de l'azote recueilli V =	28 ^{cc} ,5	25 ^{cc} ,5	
H =	755	752,1	
t =	10°	9°8	
Azote trouvé..... =	0 ^{gr} 03388688	0 ^{gr} 030229408	
Azote pour cent..... =	12,25	13,058	12,844

Dosage du carbone et de l'hydrogène dans le produit séché à 100°.

		Théorie pour ($\text{AzAzO.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2$)
Poids de la substance :	0,237	
Trouvé CO ² :	0,175	
<i>id.</i> H ² O..... :	0,072	
Soit C pour cent..... :	54,65	55,04
<i>id.</i> H pour cent. :	3,37	2,75

Ce corps répond ainsi à la composition



Il est insoluble dans la ligroïne, très faiblement soluble dans l'eau et le benzène, assez soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme. Quand on le chauffe sur une lame de platine, il se décompose sans fondre en donnant des fumées épaisses qui s'enflamment, et il reste un résidu difficilement combustible.

Quand on le chauffe dans un bain métallique au tube d'essai, il se boursoufle vers 180° en devenant rouge brun, dégage des vapeurs nitreuses vers 210° et noircit ensuite en devenant pâteux.

Action des réducteurs sur l'acide quinone di-o-aminobenzoïque. — Les réducteurs semblent transformer l'acide quinone di-o-aminobenzoïque en son dérivé hydroquinonique, mais l'instabilité de ce dérivé et son oxydation rapide au contact de l'air ne permettent pas de le séparer. C'est ainsi que la solution du dérivé quinonique dans la potasse se décolore par le zinc et la potasse à chaud, mais reprend rapidement sa couleur rouge, brun intense au contact de l'air, en régénérant le corps primitif.

Le liquide décoloré et bouillant, recueilli directement par filtration dans la liqueur de Fehling, détermine immédiatement la formation d'un abondant précipité rouge, d'oxydure cuivreux. Dans les mêmes conditions, l'azotate d'argent ammoniacal donne, après quelques instants, un miroir d'argent métallique, en dehors du précipité d'oxyde provoqué par l'excès de potasse du liquide décoloré.

En résumé, l'action des réducteurs et du chlorure de benzoyle indique nettement la persistance de la fonction quinone dans l'acide quinone di-o-aminobenzoïque ; la composition centésimale de ce corps et la formation du dérivé bipotassique indiquent la présence de deux groupes benzoïques ; la formation du dérivé nitrosé montre, en outre, qu'il y existe deux groupes AzH , donnant naissance à deux groupes Az , AzO .

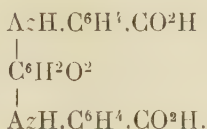
D'autre part, les recherches de Hofmann¹ et de Knapp², sur les quinones et les quinones chlorées, ont montré que les produits

¹ C. R., tom. LVI, pag. 1143.

² D. Ch. Ges., tom. XIV, pag. 1233.

obtenus avec les amines primaires dans les mêmes conditions, doivent être considérés comme dérivant des quinones par la substitution de deux groupes (Az H R)' à 2 H ou à 2 Cl.

Dès lors, la constitution de l'acide quinone di-o-aminobenzoïque que nous avons obtenu en traitant la quinone par l'acide o-aminobenzoïque, peut être exprimée par la formule :



b) *Acide quinone o-aminobenzoïque*. — $\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})$. Lorsque l'on prépare, comme nous l'avons indiqué, l'acide quinone di-o-aminobenzoïque, l'alcool d'où s'est séparé ce corps est fortement coloré en rouge brun et fournit par l'évaporation un résidu fortement coloré en noir, très soluble dans l'éther acétique, alors que l'acide quinone di-o-aminobenzoïque y est à peu près insoluble. Pour débarrasser ce corps de l'excès d'acide o-aminobenzoïque ou de l'excès de quinone qu'il peut renfermer, on le dissout dans la potasse au 1/10^e et l'on ajoute à la solution jusqu'à faible acidité, de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique étendus.

Il se précipite ainsi un produit brun tandis que la benzoquinone ou l'acide o-aminobenzoïque restent dissous.

Le précipité, lavé d'abord à l'acide acétique au 1/10^e puis à l'eau, est dissous dans l'éther acétique, qui laisse l'acide quinone di-o-aminobenzoïque à l'état insoluble.

L'éther acétique, évaporé au bain-marie, donne un résidu noir dont la composition en centièmes répond à celle du produit obtenu en remplaçant dans la benzoquinone un atome d'hydrogène par le groupement monovalent $\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$.

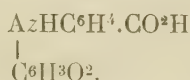
Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^6H^3O^2AzH.C^6H^4.CO^2H$
Poids de la substance :	0 ^{gr} ,2055	
Trouvé CO^2 :	0,4815	
Trouvé H^2O :	0,083	
Soit C pour cent..... :	63,895	64,19
Soit H pour cent.... :	4,48	3,70

Dosage de l'azote.

		Théorie
Poids de la substance.....	= 0,203	
Volume de l'azote recueilli V =	10 ^{cc} ,5	
	H = 760.3	
	t = 19°	
Azote trouvé..... ..	= 0,0120756	
Azote pour cent.....	= 5,93	5,76

La constitution de ce corps, d'après ce qui a été dit pour l'acide quinone di-o-aminobenzoïque, peut être exprimée par la formule:

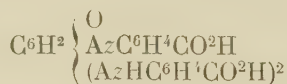


On voit ainsi que, dans l'action de l'acide ortho-aminobenzoïque sur la benzoquinone en liqueur alcoolique, il se produit simultanément les deux dérivés quinoniques, l'acide quinone o-aminobenzoïque: $C^6H^3O^2 (AzH.C^6H^4.CO^2H)$.

et l'acide quinone di-o-aminobenzoïque,



c) *Acide quinone di-o-aminobenzoïque o-imidobenzoïque :*



Quand on dissout séparément 13 gr. 7 (une molécule) d'acide o-aminobenzoïque dans 200^{cc} d'acide acétique cristallisable et 5 gr. 6 (1/5 de molécule) de quinone dans 50^{cc} du même dissol-

vant et que l'on mêle les solutions chaudes, on obtient une liqueur rouge brun intense, qui laisse déposer, au bout de peu de temps, un précipité cristallin. En maintenant au bain-marie bouillant pendant 12 heures environ et jetant sur un filtre le précipité, puis le lavant d'abord à l'acide acétique cristallisable que l'on réunit aux eaux mères, puis, successivement, à l'acide acétique au 1/10^e et à l'eau, on obtient un produit qui présente les propriétés et la composition de l'acide quinone di-o-amino-benzoïque, formé en liqueur alcoolique.

Les eaux mères acétiques, très fortement colorées en rouge brun, abandonnent, par évaporation au bain-marie, un corps pâteux se prenant par le refroidissement en une masse dure noirâtre. Ce produit, bien lavé à l'eau bouillante et desséché, se présente sous la forme d'un corps noir, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Il se ramollit au-dessous de 100° et fond vers 145° en un liquide noir, épais; si l'on chauffe plus fortement, le corps se décompose sans se volatiliser.

L'analyse a donné en centièmes :

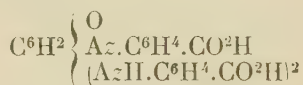
Dosage du carbone et de l'hydrogène.

			Théorie pour
	I	II	$\text{C}^6\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \\ (\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2 \end{array} \right.$
Poids de la substance :	0 ^{gr} ,2815	0 ^{gr} ,213	
Trouvé CO ² :	0,670	0,508	
Trouvé H ² O..... :	0,1045	0,0815	
Soit C pour cent..... :	64,91	65,03	65,19
Soit H pour cent..... :	4,12	4,25	3,82

Dosage de l'azote.

		Théorie pour
		$\text{C}^6\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \\ (\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2 \end{array} \right.$
Poids de la substance.....	0,210	
Volume de l'azote recueilli V =	15 ^{cc} ,5	
	H = 756,9	
	t = 11°2	
Azote trouvé.....	= 0,01837528	
Azote pour cent.....	= 8,75	8,45

L'acide orthoaminobenzoïque se comporte donc, vis-à-vis de la benzoquinone à la façon des amines primaires à fonction simple et donne un dérivé résultant de la substitution du radical divalent $(\text{Az. C}^6\text{H}^4. \text{CO}^2\text{H})''$ à un atome d'oxygène quinonique. Le corps ainsi formé peut être désigné sous le nom d'acide quinone di-o-aminobenzoïque-o-imidobenzoïque, et sa constitution peut être exprimée par la formule :



Ces faits s'ajoutent donc aux faits analogues déjà connus pour montrer que la benzoquinone présente certaines réactions des dicétones.

2° ACTION DE L'ACIDE MÉTAAMINO BENZOÏQUE SUR LA BENZOQUINONE.

a) *Acide quinone di-m-aminobenzoïque*. — Si à une solution de 15 gr. 7 d'acide m-aminobenzoïque (1 molécule) dans 500^{cc} d'alcool à 50° on ajoute 16 gr. 2 de benzoquinone (1 molécule 1/2) en solution dans 700^{cc} du même alcool, on obtient immédiatement un liquide rouge pourpre qui se trouble au bout de quelques instants, en donnant un précipité volumineux qui occupe toute la masse du liquide; ce précipité cristallisé est formé de fines aiguilles rayonnées.

Après quatre ou cinq heures on filtre, et on lave d'abord avec de l'alcool à 40°, puis, avec de l'eau, jusqu'à ce que cette dernière passe incolore. On essore sur une plaque poreuse et on dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Si on mélange les solutions alcooliques chaudes, on obtient, presque immédiatement, le précipité cristallin; en outre, le produit est plus nettement cristallisé, en fines aiguilles disposées en groupes radiés ou en arborescences.

Lorsqu'on opère à chaud, on maintient le mélange au bain-marie pendant cinq ou six heures.

Le dérivé méta est de couleur vert jaunâtre; insoluble dans l'eau; il se dissout dans les alcalis en donnant des liquides dont la couleur rouge foncé rappelle celle du dérivé ortho.

Un courant d'anhydride carbonique précipite la majeure partie du corps de sa solution alcaline.

Quand on le chauffe, le dérivé méta se décompose sans prendre l'état pâteux, comme le dérivé ortho et à une température supérieure à celle à laquelle ce dernier se détruit.

Ce corps a une réaction faiblement acide et rougit le tournesol.

Il agit sur les carbonates en mettant en liberté l'acide carbonique, mais la décomposition n'est jamais complète, l'anhydride carbonique jouissant de la propriété de déplacer en partie l'acide.

Totalement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le benzène, il se dissout dans l'acide sulfurique en lui communiquant une forte coloration rouge orangé foncé.

Il est faiblement soluble dans l'acide acétique et dans l'acide azotique froids, mais il se dissout à chaud dans l'acide azotique et donne un liquide rouge orangé.

L'analyse du composé fourni par l'acide m-aminobenzoïque a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Théorie pour



Poids de la substance — 0,222

Trouvé CO^2 — 0,5125

Trouvé H^2O — 0,086

Soit C pour cent — 62,95

63,50

Soit H pour cent, . . . — 4,304

3,70

Dosage de l'azote.

Théorie pour



Poids de la substance . . . 0,212

Volume de l'azote recueilli V = 13^{cc},5

H = 763,1

t = 14°,5

Azote trouvé = 0,015903472

Soit azote pour cent = 7,501

7,41

b). *Acide quinone di-m-aminobenzoïque m-imido benzoïque* (fourni par l'action de l'acide méta-aminobenzoïque sur la benzo-quinone en liqueur acétique). — Lorsqu'on fait agir 15^{gr},7 (1 molécule) d'acide m-aminobenzoïque dissous dans 200 centim. cubes d'acide acétique cristallisable sur une dissolution, dans l'acide acétique de 3^{gr},6 (1/3 de molécule) de quinone, en maintenant au bain-marie bouillant pendant vingt-quatre heures environ, on obtient un produit brun abondant qui présente l'aspect et les propriétés de l'acide quinone di-méta-aminobenzoïque précédemment décrit.

Les eaux mères acétiques, évaporées à siccité au bain-marie, donnent un résidu noir, se ramollissant à chaud, lequel est lavé à l'eau bouillante dans un entonnoir à filtration chaude, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées.

Ce produit, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour
		$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ Az.C^6H^4.CO^2H \\ (AzH.C^6H^4.CO^2H)^2 \end{array} \right.$
Poids de la substance :	0,143	
Trouvé pour CO ² :	0,344	
Trouvé pour H ² O.... :	0,071	
Soit C pour cent.... :	65,6	65,19
Soit H pour cent.... :	5,51	3,82

Dosage de l'azote.

		Théorie pour
		$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ Az.C^6H^4.CO^2H \\ (AzH.C^6H^4.CO^2H)^2 \end{array} \right.$
Poids de la substance....	= 0,215	
Volume de l'azote recueilli V	= 17 ^{cc} ,00	
	H = 761,3	
	t = 16°	
Azote trouvé.....	= 0,01983224	
Azote pour cent.....	= 9,22	8,45

L'acide méta-aminobenzoïque fournit donc, comme l'acide ortho, un dérivé quinonique résultant de la substitution de deux groupements $(\text{AzHR})'$ à deux atomes d'hydrogène et d'un groupement $(\text{AzR})''$ à un atome d'oxygène quinonique.

5° ACTION DE L'ACIDE PARA-AMINOBENZOÏQUE SUR LA BENZOQUINONE.

Acide quinone di-p-aminobenzoïque. — En dissolvant séparément 6^{gr},85 (1 molécule) d'acide p-aminobenzoïque dans 300 centim. cubes d'alcool à 50° et 8^{gr},1 (1 molécule 1/2) de quinone dans 200 centim. cubes du même alcool et mêlant ensuite les liquides froids, le mélange prend immédiatement une coloration d'un beau rouge pourpre foncé, puis le liquide se trouble et abandonne bientôt un précipité formé d'aiguilles microscopiques, disposées en feuilles de fougère.

Après avoir chauffé au bain-marie au réfrigérant ascendant à la température de 80°, pendant six heures, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave d'abord à l'alcool à 50°, puis à l'eau jusqu'à ce que le liquide passe incolore, après quoi on le dessèche dans le vide sulfurique.

Le produit ainsi obtenu est rouge brun, insoluble dans l'eau, l'alcool et le benzène ; il se dissout dans l'acide sulfurique en lui communiquant une coloration rouge foncé.

Il rougit la teinture de tournesol et met en liberté une partie de l'acide carbonique des carbonates.

Chauffé, il se détruit sans devenir pâteux, en émettant d'abondantes vapeurs brun jaunâtre.

Ce corps présente en un mot les principales propriétés des dérivés fournis dans les mêmes conditions par les acides ortho et para.

L'analyse a donné en centièmes les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	Théorie pour	
	$C^6H^2O^2(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2$	
Poids de la substance :	0,1985	
Trouvé pour CO^2 :	0,4635	
Trouvé pour H^2O :	0,0795	
Soit C pour cent. :	63,6	63,5
Soit H pour cent. :	4,45	3,70

Dosage de l'azote.

	Théorie pour	
	$C^6H^2O^2(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2$	
Poids de la substance.....	= 0,217	
Volume de l'azote recueilli V=	15 ^{cc} ,00	
	H = 755,5	
	t = 17°	
Azote trouvé.....	= 0 ^{gr} ,01728256	
Azote pour cent.....	= 7,96	7,41

4° ACTION DE L'ACIDE ORTHO-AMINO-BENZOÏQUE SUR LA TRICHLORO-QUINONE.

Voulant nous assurer si les dérivés chlorés de la benzoquinone peuvent se comporter vis-à-vis des acides aminobenzoïques, comme la quinone elle-même, et fournir des dérivés résultant de la substitution de un ou deux groupements AzH , C^6H^4 , CO^2H à un ou deux atomes de chlore ou d'hydrogène, nous avons essayé l'action de l'acide ortho-aminobenzoïque sur la trichloroquinone.

Acide dichloroquinone di-o-aminobenzoïque.



Nous avons d'abord traité 6^{gr},545 (5 molécules) de trichloroquinone dissous dans 600 centim. cubes d'alcool à 70° par 2^{gr},74

(2 molécules) d'acide o-aminobenzoïque dissous dans 100^{cc} du même liquide.

En mêlant les deux solutions bouillantes, le liquide obtenu prend une coloration rouge violacé intense, et après quelques minutes on voit apparaître des aiguilles cristallines sur les bords du liquide.

La quantité de produit cristallisé qui se forme ainsi au moment du mélange des liqueurs n'augmente pas sensiblement quand on chauffe pendant plusieurs heures dans un appareil à reflux, et l'opération ainsi conduite ne donne que des quantités très faibles de produit.

L'imperfection du mode opératoire tel qu'il vient d'être décrit, tient en premier lieu à ce que la trichloroquinone, étant très peu soluble dans l'alcool à 70°, on doit employer une grande quantité de ce dissolvant, et en second lieu à ce que le produit obtenu est un peu soluble dans l'alcool à 70°.

Ayant remarqué que la trichloroquinone était très soluble dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther acétique, mélange dans lequel le dérivé fourni par la trichloroquinone et l'acide o-aminobenzoïque était peu soluble, nous avons répété l'opération de la manière suivante :

6^{gr},545 de trichloroquinone (5 molécules) dissous dans 90^{cc} d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther acétique ont été additionnés de 2^{gr},74 (2 molécules) d'acide o-aminobenzoïque dissous dans 50^{cc} du même dissolvant, et le tout a été chauffé à 70-80° au bain-marie pendant six heures.

Au moment où l'on mêle les deux liqueurs, il se produit une coloration rouge violacé intense, et après quelques minutes de chauffe on voit apparaître de très fines aiguilles, dont la quantité est abondante après quelques heures.

Ces cristaux, recueillis sur un filtre, sont lavés avec un mélange à parties égales d'alcool à 70° et d'éther acétique, jusqu'à ce que le liquide filtré soit coloré en jaune orangé et ne présente plus la moindre teinte violette ; ce résultat n'est atteint qu'au bout d'un temps fort long.

Le produit ainsi lavé a été séché, d'abord dans le vide en présence de l'acide sulfurique, puis à l'étuve à 105°. Il a donné les nombres suivants à l'analyse :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	Théorie pour $C^6Cl^{12}O^2(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2$	
Poids de la substance :	0 ^{gr} ,2025	
Trouvé pour CO ² :	0,399	
Trouvé pour H ₂ O.... :	0,068	
Soit C pour cent..... :	53,73	53,69
Soit H pour cent..... :	3,73	2,68

Dosage de l'azote.

	Théorie pour $C^6Cl^{12}O^2(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2$	
Poids de la substance.....	= 0,202	
Volume de l'azote recueilli V=	12 ^{cc} ,5	
	H = 757,7	
	t = 17°	
Azote trouvé.....	= 0,014444	
Azote pour cent.....	= 7,15	6,27

Dosage du chlore.

	I	II	Théorie
Poids de la substance... :	0,224	0,2085	
Trouvé chlorure d'argent :	0,151	0,143	
Trouvé chlore..... :	0,0373423	0,0353782	
Soit chlore pour cent... :	16,66	16,96	15,88

Ce corps répond donc à la composition d'un dérivé chloroquinonique, résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore de la trichloroquinone par deux groupements $AzH.C^6H^4.CO^2H$ (¹). On peut le désigner sous le nom d'acide dichloroquinone di-o-aminobenzoïque.

¹ Nous nous proposons d'étudier ultérieurement les dérivés fournis par la monochloro et la dichloroquinone dans les mêmes conditions.

Ce corps a donc une constitution différente de celle assignée par Schultz et Neuhoffer ¹ au dérivé qu'ils ont obtenu en faisant agir l'aniline sur la trichloroquinone, et qui résulte de la substitution de deux groupements $\text{AzH.C}^6\text{H}^3$ à deux atomes de chlore de la trichloroquinone.

Le composé $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2$ devient pâteux vers 500° . Chauffé à 520° dans un tube à essai, il se décompose en se boursoufflant et émet des vapeurs qui se condensent en une poudre blene sur les parties froides du tube.

Assez soluble dans l'alcool et l'éther acétique, avec lesquels il donne une solution jaune verdâtre, il est très peu soluble dans l'eau et l'éther ordinaire et totalement insoluble dans le chloroforme, le benèzne et la ligroïne.

Avec l'acide sulfurique il donne une solution d'un rouge groseille intense, d'où l'eau le précipite sous la forme de flocons brun verdâtre.

De tous les faits qui précèdent, il résulte que les acides ortho, méta et para-aminobenzoïques, se comportent vis-à-vis de la benzoquinone, comme les amines à fonction simple. Ils sont susceptibles de donner des dérivés résultant du remplacement de un ou deux atomes d'hydrogène quinonique par un ou deux groupements monovalents $\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$; les dérivés bisubstitués ainsi obtenus peuvent à leur tour fournir des dérivés par la substitution d'un atome d'oxygène quinonique par le groupement divalent $(\text{Az.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})''$, ce qui montre que la benzoquinone présente certains caractères communs avec les dicétones.

¹ D. Ch. Ges., tom. X, pag. 1792.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS POTASSIQUES DE LA BENZOQUINONE

Les recherches que nous venons d'exposer sur les dérivés aminobenzoïques de la benzoquinone, et l'existence des dérivés analogues obtenus par Hofmann, Zincke, Hebebrand, Knapp, etc., semblaient montrer que, dans la benzoquinone, deux des quatre atomes d'hydrogène pouvaient seuls être remplacés par deux groupements (AzHR)' monovalents.

Nous avons dès lors été amené à remplacer ces mêmes atomes d'hydrogène par les métaux et en particulier par le potassium.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux relatifs à l'étude des dérivés fournis par l'action directe du potassium sur la benzoquinone.

1°. ACTION DU POTASSIUM SUR LA BENZOQUINONE.

a). *Action du potassium sur la benzoquinone en solution éthérée*¹. — Nous avons dissous 8^{gr},64 de quinone dans 500^{cc} environ d'éther anhydre, et dans le matras contenant cette dissolution nous avons ajouté deux grammes de potassium dont la surface métallique avait été mise à nu en la débarrassant de la couche noire qui la recouvrait. Le matras étant surmonté d'un réfrigérant à boules de Soxhlet, la liqueur éthérée a été chauffée pendant trois jours à l'ébullition. Dans ces conditions, les fragments de

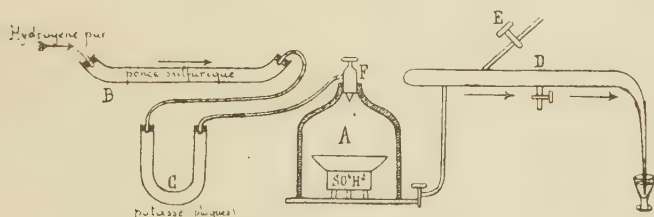
¹ C. R., tom. CXXI, pag. 326.

métal alcalin se sont recouverts assez rapidement d'une couche vert foncé, bourgeonnant peu à peu, et formant comme des champignons plus ou moins volumineux.

Lorsque ces masses vert brunâtre n'ont plus semblé augmenter de volume, et que, en les écrasant à l'aide d'une baguette de verre à tête plate, elles n'ont plus dégagé d'hydrogène, nous avons lavé le produit par décantation à l'éther anhydre, en évitant autant que possible le contact de l'air, et nous l'avons recueilli sur des assiettes poreuses placées sous une cloche à vide, dans une atmosphère d'hydrogène, en présence d'acide sulfurique concentré, de manière à dessécher la substance dans le vide et à l'abri de l'air.

Comme nous avons eu à procéder de même pour la dessiccation d'un certain nombre de produits, ultérieurement décrits, nous croyons devoir donner quelques détails sur le dispositif très simple qui nous a permis d'effectuer cette opération dans de bonnes conditions.

Un appareil à production continue d'hydrogène (appareil de



Kipp) était mis en communication avec l'ouverture supérieure d'une cloche à douille (A), par l'intermédiaire d'une série de flacons laveurs, destinés à purifier l'hydrogène et contenant, le premier, du permanganate de potasse ; le deuxième, du pyrogallate de potasse ; un troisième, une solution concentrée de potasse.

L'hydrogène pur desséché par son passage à travers un long tube à ponce sulfurique (B) et un tube en U (C) à potasse pénétrait dans la cloche par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau (F) fixé dans un bon bouchon en caoutchouc. La cloche reposait sur une platine à vide, et au-dessous de sa douille se trouvaient disposées,

au-dessus de l'acide sulfurique, des assiettes poreuses destinées à recevoir le produit à dessécher.

La galerie de robinets à prise de vide (D) avec laquelle communiquait la platine, était reliée à la trompe par un tube muni d'un robinet (E) ; de telle sorte que l'on pouvait à volonté, soit faire le vide, soit intercepter la communication avec la trompe et faire remplir la cloche d'hydrogène pur et sec.

L'appareil étant rempli d'hydrogène, on ouvrait la douille de la cloche et on versait rapidement, à l'aide d'un large entonnoir, la substance à dessécher dans l'assiette poreuse. On fermait alors de nouveau la cloche à l'aide du bouchon en caoutchouc, muni du robinet à pointeau, et, après avoir fermé le robinet, on faisait le vide.

Pour faciliter la dessiccation et chasser les vapeurs d'éther, on remplissait de temps en temps la cloche d'hydrogène sec et on faisait le vide.

Le produit fourni par l'action du potassium sur la quinone en solution étherée, desséché, comme il vient d'être dit, est extrêmement altérable.

Abandonné à l'air, il subit une combustion lente et devient blanchâtre à la surface. Lorsqu'on le chauffe à l'étuve à 100°, il s'oxyde en se boursoufflant et s'incinère en grande partie, en même temps qu'il répand une odeur aromatique assez agréable.

Au contact d'un acide minéral, il devient incandescent.

L'analyse a donné en centièmes les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Théorie pour $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} - \\ \text{O K} \end{smallmatrix} \right\} \right)^2 \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$

Poids de la substance :	0,275	
Trouvé pour CO ² :	0,5245	
Trouvé pour H ² O :	0,129	
Soit C pour cent :	52,01	52,17
Soit H pour cent :	5,20	4,89

Pour effectuer le dosage du carbone et de l'hydrogène, la sub-

stance était additionnée de quinze à vingt fois son poids d'un mélange fondu et pulvérisé de chromate de plomb et de dichromate de potassium pris en quantités égales, et la combustion était opérée en présence de chromate de plomb fondu et granulé.

Le potassium a été déterminé à l'état de sulfate de potassium, et son dosage a donné les résultats suivants :

	I	II	Théorie pour $(C^6H^4 \begin{smallmatrix} O- \\ OK \end{smallmatrix})^2 C^4H^{10}O$
Poids du dérivé desséché			
sous la cloche :	0,6795	0,7035	
Sulfate de potasse trouvé :	0,317	0,331	
Soit potassium, :	0,1420794	0,1483542	
et potassium pour cent. :	20,90	21,088	21,20

Le produit obtenu paraît donc résulter de l'union d'une molécule de quinhydrone bipotassique à une molécule d'éther et répondre à la formule



Cette opinion est confirmée par les faits suivants :

1° Pendant la préparation du dérivé potassique il s'est formé une grande quantité de quinhydrone que nous avons pu séparer par concentration de l'éther.

2° Nous avons pu, en traitant le dérivé potassique par l'iodure d'éthyle, constater la formation d'une quantité notable d'iodure de potassium, en même temps que l'iodure d'éthyle se colorait en rouge brun et laissait déposer, par concentration, des cristaux noirs altérables à l'air. Ces faits nous paraissent dus à ce que le potassium du dérivé potassique a été remplacé par l'éthyle, et est uni, par suite, au noyau benzénique par l'intermédiaire de l'oxygène.

3° La quinhydrone en solution étherée, traitée par le potassium, a donné un dérivé identique à celui fourni par la quinone et contenant 21,06 % de potassium, alors que la quantité de

potassium théorique pour le composé $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{OK} & \text{KO} \\ \text{O} & \text{—O} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}^6\text{H}^4 \right] \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ est de 21,20 %.

b). *Action du potassium sur l'hydroquinone en solution éthérée.* — J'ai cru devoir étudier l'action du potassium sur l'hydroquinone, afin d'observer les relations qui pouvaient exister entre le dérivé quinonique précédent et celui que fournit l'hydroquinone dans les mêmes conditions.

En faisant agir dans un appareil à reflux 2 gram. de potassium sur 8^{gr},80 d'hydroquinone en solution éthérée et chauffant pendant plusieurs jours à la température d'ébullition de l'éther, il s'est formé, autour des globules de potassium, un dépôt blanc cristallisé abondant, se détachant facilement par l'agitation.

Ce corps est très altérable et bleuit rapidement, puis devient blanc grisâtre quand on l'expose à l'action de l'air ou de l'oxygène secs. L'air et l'oxygène humides le colorent d'abord en bleu, puis en blanc grisâtre et le transforment à la longue, en un composé brun noir, soluble dans l'eau. Ce corps, desséché comme le précédent dans l'hydrogène raréfié sec et soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants exprimés en centièmes :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	Théorie pour $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	
Poids de la substance :	0,2535	
Trouvé pour CO ² :	0,512	
Trouvé pour H ² O :	0,123	
Soit C pour cent :	55,07	55,82
Soit H pour cent :	5 39	4,26

Dosage du potassium.

	Théorie pour $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	
	I	II
Poids du dérivé desséché		
sous la cloche :	0,208	0,100
Sulfate de potasse trouvé :	0,0685	0,0327
Soit potassium :	0,03074965	0,01467903
et potassium pour cent . . :	14,78	14,68
		15,11

Le dérivé fourni par l'action du potassium sur l'hydroquinone en solution étherée n'a donc pas la même constitution que le dérivé quinonique préparé dans les mêmes conditions ; l'éther n'intervient pas dans sa formation, et il résulte de la simple union d'une molécule d'hydroquinone monopotassique à une molécule d'hydroquinone.

c. Action) du potassium sur la benzoquinone en solution benzénique. — Afin d'éviter l'emploi d'un dissolvant oxygéné (alcool, éther, etc., etc...), pouvant intervenir dans la réaction et se combiner au dérivé potassique formé, nous avons fait agir le potassium sur une solution benzénique de quinone.

Si on ajoute du potassium à un excès de quinone en solution dans le benzène, le métal se recouvre d'une couche vert-brunâtre, en même temps qu'il se dégage de fines bulles gazeuses.

En chauffant le mélange au bain-marie dans un appareil à reflux, à la température d'ébullition du benzène, la réaction est beaucoup plus énergique et les globules métalliques se recouvrent rapidement de bourgeons, pendant que le liquide prend une couleur verdâtre.

On maintient le liquide à l'ébullition pendant plusieurs jours, et après avoir constaté que le produit écrasé avec une baguette ne dégage plus d'hydrogène, on laisse refroidir dans une atmosphère de gaz inerte ; on voit alors apparaître par le refroidissement des aiguilles de quinhydrone, d'un beau vert, qui se redissolvent dès que l'on chauffe.

On décante le liquide bouillant et le produit vert brunâtre formé est lavé par décantation au benzène bouillant, jusqu'à ce que le benzène surnageant soit faiblement coloré en jaune.

Le corps ainsi obtenu, examiné au microscope, présente un aspect cristallin ; mais son extrême altérabilité ne permet pas de déterminer sa forme cristalline. Il devient, en effet, rapidement bleu, puis brun, au contact de l'air humide. Ce produit est recueilli sur des assiettes poreuses et desséché dans l'hydrogène raréfié sec, en adoptant le dispositif précédemment indiqué.

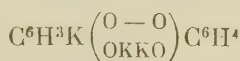
Ce corps est tellement oxydable qu'un léger frottement à l'air suffit pour déterminer son inflammation, avec une faible déflagration. Il devient incandescent à l'air humide. L'addition d'un peu d'eau détermine instantanément mais sans déflagration ni incandescence, sa transformation en un produit bleu qui brunit rapidement.

Le contact d'une trace d'un acide minéral détermine son inflammation immédiate avec déflagration.

La grande altérabilité de ce corps ne nous a pas permis de doser le carbone et l'hydrogène, et nous nous sommes contenté de déterminer la quantité de potassium en centièmes.

	I	II	Théorie pour $C^6H^3K \begin{pmatrix} O-O \\ OKKO \end{pmatrix} C^6H^4$
Poids de la substance des- séchée sous la cloche.. :	0,1225	0,2115	
Sulfate de potasse trouvé :	0,0965	0,160	
Soit potassium..... :	0,04331885	0,071824	
et potassium pour cent... :	35,30	33,95	35,24

Le produit obtenu répond donc à la composition d'une quinhydrone bipotassique, avec substitution d'un atome d'hydrogène du noyau par du potassium. Il répond à la formule :



Afin d'éviter la formation des dérivés potassiques quinhydroniques, qui dans les opérations précédentes avaient pris naissance, grâce à la mise en liberté d'hydrogène par l'action du potassium sur la quinone, nous avons essayé d'obtenir des dérivés potassiques en traitant la quinone soit par la potasse, soit par l'éthylate de potassium.

2° ACTION DE LA POTASSE SUR LA BENZOQUINONE.

Il n'existe que peu de travaux relatifs à l'action de la potasse sur la benzoquinone.

Hesse ¹ indique que des cristaux humides de quinone deviennent bleus au contact de la potasse caustique et donnent une poudre bleue, qui prend des reflets métalliques, comme l'indigo, quand on la frotte avec les corps polis.

Laurent ² a observé que la quinone traitée par la potasse ou l'ammoniaque devient d'un brun foncé et fournit une masse noire, soluble dans l'eau bouillante.

Woskressensky, ³ en étudiant l'action d'une solution de potasse sur la benzoquinone, signale la réaction très vive qui se produit. « La liqueur, ajoute-t-il, absorbe l'oxygène de l'air, devient brune, et prend à la fin une couleur noir foncé. »

Groebe ⁴ fait agir à sec et à haute température la chaux sodée sur les quinones et s'appuie sur cette action pour établir la constitution de certains hydrocarbures.

Berthelot et Werner ⁵ ayant déterminé la chaleur de neutralisation de la benzoquinone par la soude, à l'abri de l'air, indiquent qu'un équivalent de quinone dégage, si on l'ajoute à un équivalent de soude, 57 cal. 57, tandis qu'un deuxième équivalent dégage à peine 2 cal. 72, et qu'un troisième équivalent est sans action.

Ces derniers auteurs, frappés par l'énorme dégagement de chaleur observé, font remarquer que les nombres obtenus n'ont pas la même signification qu'avec les phénols : « Il ne s'agit pas ici, ajoutent-ils, d'une simple neutralisation, la liqueur noircissant de suite, même dans une atmosphère d'azote. »

¹ *Ann. der Chem. und Pharm.*, tom. CXV, pag. 227.

² Wurtz ; *Dict. de Chimie*, tom. IV, pag. 1306.

³ *Journal pharm. et chim.* (3^e), tom. VIII, pag. 3.

⁴ *D. Chem. Ges.*, tom. VI, pag. 63.

⁵ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, tom. VII, pag. 412.

Berthelot¹ avait d'ailleurs signalé déjà la différence qui existe, au point de vue de l'action des alcalis, entre les différents corps réunis sous le nom de quinones, et, après avoir indiqué que l'anthraquinone et la phénanthraquinone ne dégagent pas de chaleur en présence des alcalis, il en concluait que cela confirmait l'opinion qui écarte ces corps du groupe des quinones véritables, les corps en question devant être plutôt rapprochés des oxydes directs des hydrocarbures. Nous allons voir, en effet, que l'action de la potasse sur la benzoquinone ne peut être considérée comme un simple phénomène de neutralisation, puisque la molécule de potasse s'ajoute à la molécule de quinone sans élimination d'eau.

D'ailleurs, comme le fait remarquer Bogdanovskaia², cette addition d'une molécule d'alcali à un carbonyle acétonique ne serait pas un fait isolé; il a constaté en effet en étudiant l'oxydation des acétones et leur transformation en oxacides en présence d'un alcali caustique (1 % de potasse diluée), que pour les acétones dont le groupe carbonyle est joint au groupe méthylénique et voisin d'une agglomération de groupes phéniliques négatifs, telle que la dioxybenzoïne et la dibenzylcétone, le groupe CO est particulièrement apte à se combiner aux éléments de la potasse d'après le schéma :



a). *Action de la potasse sur la benzoquinone en solution alcoolique*³. — Quand on traite de la benzoquinone solide par une solution alcoolique concentrée de potasse, il se produit un dégagement de chaleur, tel que le mélange décrépité et la quinone se carbonne.

Si l'on mélange une dissolution très étendue de quinone (1 molécule) dans l'alcool absolu, et une dissolution de potasse (1 molécule) dans le même liquide, on obtient une liqueur brun verdâtre,

¹ Bull. Soc. Chim., tom. XLV, pag. 78 (année 1885).

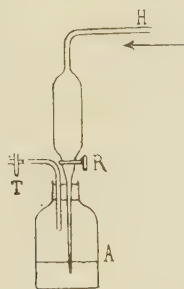
² Journal Soc. Phys. et Chim., R. de St-Petersbourg, 5 mai 1894, fasc. n° 4.

³ C. R., tom. CXXI, pag. 530.

qui, par addition d'éther anhydre, donne un précipité paraissant formé par le mélange de deux corps, l'un bleu, l'autre brun jaunâtre.

Voulant éviter, autant que possible, l'intervention de l'alcool dans la formation du dérivé potassique, nous avons traité la quinone en solution éthérée très étendue, par la potasse en solution alcoolique concentrée, en opérant à l'abri de l'air.

b). *Action de la potasse sur la benzoquinone en solution éthérée.* — Une solution de 4^{gr},32 de quinone (1 molécule) dans 150^{cc} d'éther a été placée dans un flacon à large ouverture (A) fermé par un bouchon percé de deux trous ; dans l'un des trous s'en-



gage la douille d'un entonnoir à brôme, muni à sa partie supérieure d'un tube coudé par lequel on fait arriver de l'hydrogène pur et sec. Le bouchon porte, en outre, un tube coudé par lequel le gaz s'échappe.

L'appareil étant plein d'hydrogène, on ferme le robinet (R) ainsi que le tube latéral (T), qui est muni, à cet effet, d'un caoutchouc et d'une pince de Mohr ; on introduit la solution alcoolique de potasse dans l'entonnoir à brôme, en ayant soin de prendre une quantité de solution telle qu'elle renferme un peu moins de 2^{gr},24 (1 molécule) de potasse, afin d'opérer en présence d'un léger excès de quinone. On ouvre alors le robinet (R) et le tube (T), et on laisse arriver la potasse dans la solution éthérée de quinone, en opérant ainsi à l'abri de l'air.

Dès que la potasse arrive au contact de la quinone, on observe la formation d'un abondant précipité bleu cristallin.

Ce précipité est lavé à l'éther anhydre, par décantation, assez longtemps pour enlever toute trace d'alcool ou de quinone en excès, puis, placé dans l'hydrogène raréfié sec, en adoptant le dispositif que nous avons décrit au sujet des dérivés fournis par l'action du potassium.

Le produit bien sec, ainsi obtenu, se présente sous la forme d'une masse cristalline d'un bleu très franc. Il peut être conservé pendant quelque temps au contact de l'air, ou de l'oxygène secs ; mais il s'altère rapidement à l'air ou à l'oxygène humides, en devenant d'abord gris brun, puis brun noirâtre. Au contact de l'eau ou de l'alcool, il s'altère immédiatement et devient brun noir.

Le carbone et l'hydrogène de ce corps ont été dosés à l'aide du mélange de dichromate de potassium et de chromate de plomb, quant au potassium, il a été déterminé à l'état de sulfate.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

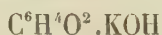
	I	II	Théorie pour $C^6H^4O^2KOH$
Poids de la substance :	0,231	0,259	
Trouvé pour CO^2 :	0,3645	0,4095	
Trouvé pour H^2O :	0,0820	0,0825	
Soit C pour cent.... :	43,03	43,11	43,90
Soit H pour cent.... :	3,95	3,54	3,05

Dosage du potassium.

	I	II	Théorie pour $C^6H^4O^2KOH$
Poids de la substance :	1,19	1,200	
Sulfate de potasse... :	0,611	0,641	
Soit potassium..... :	0,2742779	0,2877449	
et potassium pour cent :	23,05	23,98	23,78

Les résultats analytiques montrent que le corps bleu, obtenu en traitant la quinone en solution étherée par une solution alcoolique

concentrée de potasse, est formé par l'union d'une molécule de potasse à une molécule de quinone. Il répond à la formule :



et peut être désigné sous le nom de quinone monohydrate potassique.

Nous avons essayé d'obtenir un dérivé à deux molécules de potasse pour une molécule de quinone, et cela en ajoutant à deux molécules de potasse une molécule de quinone en solution étherée ; mais le produit rouge brun ainsi obtenu est tellement altérable que nous n'avons pu le séparer dans un état suffisant de pureté pour en faire l'analyse.

3° ACTION DE L'ÉTHYLATE DE POTASSIUM SUR LA BENZOQUINONE.

Voulant nous assurer si dans la quinone nous pourrions remplacer de l'hydrogène par le potassium, autrement que par l'action directe de ce métal, nous avons essayé l'action de l'éthylate de potassium sur la benzoquinone.

Les recherches que Loring Jackson et H. S. Grindley publient actuellement, relativement à l'action des alcools sodés sur les quinones substituées ¹, viennent confirmer les résultats que nous allons exposer et que nous avons obtenus, en faisant agir à l'abri de l'air l'éthylate de potassium sur la quinone en solution étherée.

a). *Dérivé formé par l'union d'une molécule de quinone et d'une molécule d'éthylate de potassium* (quinone monoéthylate potassique). — $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^5\text{OK}$. — A une solution très étendue de quinone dans l'éther anhydre, on ajoute de l'éthylate de potassium, molécule à molécule, en ayant soin de prendre les précautions que nous avons indiquées, au sujet de l'action de la potasse sur la quinone et opérant comme il a été dit dans une atmosphère d'hydrogène.

¹ D. Ch. Ges., tom. XXVI, pag. 1631.

Au moment où l'éthylate arrive au contact de la quinone, il se forme un précipité vert émeraude, qui se dépose rapidement.

Ce précipité, lavé à plusieurs reprises par décantation, à l'éther anhydre, est recueilli sur des assiettes poreuses dans la cloche à hydrogène raréfié dont il a été déjà question et, après dessiccation, soumis à l'analyse.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

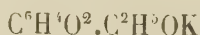
	I	II	Théorie pour $C^6H^4O^2.C^2H^5OK$
Poids de la substance :	0,304	0,245	
Trouvé pour CO^2 :	0,5415	0,4474	
Trouvé pour H^2O ... :	0,1245	0,101	
Soit C pour cent.... :	48,60	49,80	50,00
Soit H pour cent.... :	4,55	4,58	4,69

Les différents dosages de carbone et d'hydrogène effectués sur ce corps ont été toujours trop faibles, mais ce fait paraît dû à ce qu'il se produit un commencement de décomposition, au moment où l'on mêle la substance avec l'oxydant employé, dichromate de potasse et chromate de plomb, comme l'indique l'odeur vineuse manifeste que l'on perçoit au moment où l'on effectue ce mélange.

Dosage du potassium.

	I	II	Théorie pour $C^6H^4O^2.C^2H^5OK$
Poids de la substance :	0,759	0,428	
Sulfate de potasse... :	0,339	0,1915	
Potassium trouvé... :	0,1419398	0,858303	
Potassium pour cent :	20,02	20,05	20,31

Les résultats ci-dessus montrent que le corps obtenu en traitant une molécule de quinone en solution étherée par une molécule d'éthylate de potassium, répond à la composition d'un corps formé par l'union d'une molécule de quinone avec une molécule d'éthylate de potassium :



b). *Dérivé formé par l'union d'une molécule de quinone et deux molécules d'éthylate de potassium.* (Quinone diéthylate potassique). — $C^6H^4O^2.2C^2H^5OK$. — 4 gr. 52 de quinone (1 molécule) dissous dans un grand volume d'éther anhydre ont été traités par 6 gr. 72 d'éthylate de potassium (2 molécules) en solution alcoolique concentrée. L'éthylate de potassium était ajouté goutte à goutte à la solution étherée de quinone maintenue dans une atmosphère d'hydrogène et continuellement agitée.

Il s'est formé un précipité vert foncé baigné dans un liquide, à réaction nettement alcaline, légèrement coloré en jaune.

Ce précipité, lavé par décantation à l'éther anhydre, dans une atmosphère d'hydrogène, a été séché dans l'hydrogène raréfié en présence de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi un produit vert foncé, conservant sa couleur pendant un certain temps à l'air sec, mais s'altérant rapidement à l'air humide et devenant d'abord bleu, puis brun noir.

Une goutte d'eau transforme immédiatement ce corps en un produit noir. Une goutte d'acide sulfurique, produit un dégagement considérable de chaleur avec production de fumées à odeur aldéhydique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Théorie pour
 $C^6H^4O^2.2C^2H^5OK$

Poids de la substance
desséchées sous la cloche . 0^{gr},2355
Trouvé CO^2 : 0,371
Trouvé pour H^2O, : 0,0953
Soit C pour cent..... : 42,96
Soit H pour cent..... : 4,49

43,48
5,07

Pour doser le carbone et l'hydrogène la substance était placée dans une nacelle en porcelaine, et lorsque la combustion dans un courant d'oxygène était terminée, la partie du tube contenant la nacelle était remplie d'un mélange à parties égales de chromate de

plomb et de dichromate de potasse et le tube était porté de nouveau au rouge dans un courant d'oxygène.

Il est à remarquer que les résultats trouvés sont un peu faibles, mais cela tient à ce que, malgré toutes les précautions prises, la substance a subi un commencement d'oxydation entraînant une diminution dans la proportion de carbone et d'hydrogène.

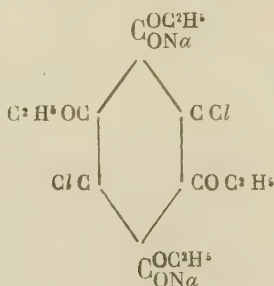
Dosage du potassium.

		Théorie pour $C^6H^4O^2, 2C^2H^3OK$
Poids de la substance :	0,694	
Sulfate de potassium. :	0,4285	
Soit potassium :	0,19235365	
et potassium pour cent :	27,72	28,26

Ces résultats analytiques répondent à la composition d'un corps formé par l'union d'une molécule de quinone avec deux molécules d'éthylate de potassium : $C^6H^4O^2, 2C^2H^3OK$.

CONSTITUTION DES CORPS FOURNIS PAR L'ACTION DE L'ÉTHYLATE ET DE L'HYDRATE DE POTASSIUM SUR LA BENZOQUINONE.

Les dérivés éthylpotassiques que nous venons de décrire, peuvent être considérés comme ayant une constitution analogue à celle du composé obtenu par Loring Jackson et H. S. Grindley¹ en faisant agir l'éthylate de sodium sur la phényldioxydichloroquinone ; le dérivé éthylsodique de la diéthyl oxydichloroquinone, formé dans ces conditions, doit être exprimé, d'après les recherches de ces auteurs par la formule suivante :



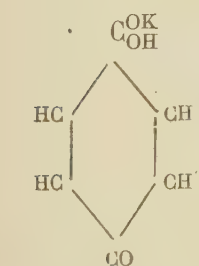
¹ D. Ch. Ges, tom. XXVI, pag. 1631 et tom. XXVIII, pag. 1614.

Cette formule montre que l'éthylate de sodium a transformé ainsi les deux carbonyles quinoniques en deux groupements $\begin{smallmatrix} \text{C}^{\text{ONa}} \\ \text{OC}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ $\wedge$

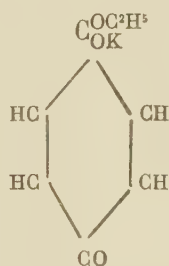
de là le nom d'*hémiacétals* donné aux composés de cet ordre, qui se forment par l'action d'alcools sodés sur les quinones substituées.

On peut également admettre, que, le dérivé que nous avons obtenu par l'action de l'hydrate de potassium sur la benzoquinone, résulte d'une transformation analogue de l'un des carbonyles quinoniques, ce CO étant transformé en $=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. D'autant que Bodanovskaia¹ a montré que certaines dicétones (desoxybenzoïne et dibenzilcétone) sous l'influence des hydrates alcalins, donnent des dérivés de la forme $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ dont la constitution est par conséquent analogue à celle des composés signalés par Jackson et Grindley.

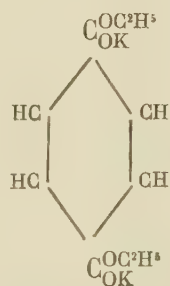
Dès lors la constitution des dérivés potassiques décrits dans la deuxième partie de ce travail et obtenus par l'action de l'éthylate ou de l'hydrate de potassium sur la benzoquinone, peut être exprimée par les formules suivantes :



Dérivé monohydrate
potassique



Dérivé monoéthylate
potassique



Dérivé diéthylate
potassique

¹ Journal soc. phys. ch. R. de Saint-Petersbourg, fasc. n° 4.

TROISIÈME PARTIE

DÉRIVÉS POTASSIQUES PEROXYDÉS DE LA BENZOQUINONE.

Les dérivés potassiques obtenus par l'action de la potasse ou de l'éthylate de potassium sur la benzoquinone, s'oxydent à l'air avec la plus grande facilité. L'altérabilité de ces composés nous a naturellement conduit à étudier les produits ultimes de leur oxydation.

Woskressensky¹ a, le premier, indiqué qu'une solution alcaline de quinone, abandonnée à l'air, absorbe de l'oxygène, et prend une coloration brune passant au noir foncé; mais sans chercher à isoler le dérivé potassique qui avait pu se former dans ces conditions, cet auteur s'est borné à analyser le corps qu'il a séparé, par l'addition d'un acide à la liqueur noire ainsi produite.

Il ajoute que l'on obtient le même produit en traitant l'hydroquinone ou la quinhydrone par les alcalis.

En chauffant à 150° en tubes scellés, le chlorhydrate d'amido-di-imidorésorcine avec l'acide chlorhydrique à 8 ou 10 %. Merz et Zeller² ont obtenu la trioxyquinone $C^6H(OH)^3O^2$ et ont constaté qu'elle donne avec les alcalis et les carbonates alcalins, une solution brun violacé, altérable à l'air.

De leur côté, Nietzki et Benckiser³, en étudiant le corps formé par l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium, ont reconnu que ce corps répondait à la formule : $C^6O^6K^6$ et qu'il constituait

¹ J. ph. et chim., 3^e série, tom. VIII, pag. 3, année 1845.

² D. ch. Ges., tom. XII, pag. 2035 à 2049.

³ D. ch. Ges. tom. XVIII, pag. 499.

un dérivé de l'hexaoxybenzine : $C^6O^6H^6$; cette dernière pouvant également être obtenue en partant de l'hydroquinone.

Les auteurs ont constaté que l'hexaoxybenzine, formée dans ces deux cas, fournissait les mêmes sels alcalins d'oxyquinones.

Ils ont ainsi préparé le sel dipotassique de la tétraoxyquinone $C^6O^2(OH)^2(OK)^2$ et le sel dipotassique de la dioxydiquinone $C^6O^2O^2(OK)^2$.

Nous étudierons successivement les différents dérivés peroxydés fournis par la quinone en présence de quantités variables d'éthylate et d'hydrate de potassium.

1° DÉRIVÉS QUINONIQUES ÉTHYLATE-POTASSIQUES PEROXYDÉS.

a). *Produit d'oxydation du dérivé formé par l'action d'une molécule d'éthylate de potassium sur une molécule de benzoquinone en solution alcoolique* (Monooxyquinone, monoéthylate potassique unie à une molécule d'alcool). — $C^6OHH^3O^2.C^2H^5OK.C^2H^5OH$. — On ajoute 5 gr. 36 d'éthylate de potassium (1 molécule) en solution alcoolique concentrée, à une solution de 4 gr. 32 de benzoquinone (1 molécule) dans 200^{cc} d'alcool absolu. Dans le liquide vert foncé ainsi formé on fait passer à la température ordinaire et jusqu'à refus, un courant d'oxygène pur et sec. Il se forme un précipité que l'on recueille sur un filtre, placé dans un entonnoir à fermeture hydraulique, qu'on lave à l'alcool absolu, dans une atmosphère d'oxygène pur et sec, jusqu'à ce que le liquide, d'abord rouge jaunâtre, passe incolore.

Le produit essoré sur des plaques poreuses est desséché dans le vide sec.

On obtient ainsi un corps jaune brunâtre (couleur terre de Sienne) qui a donné les nombres suivants à l'analyse :

Dosage du potassium.

		Théorie pour $C^6OHH^3O^2$. C^2H^5OK . C^2H^5OH
Poids de la substance :	1,1985	
Sulfate de potassium. :	0,4065	
Soit potassium :	0.18247785	
et potassium pour cent :	15,22	15,35

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^6OHH^3O^2$. C^2H^5OK . C^2H^5OH
Poids de la substance :	0,2095	
Trouvé pour CO^2 :	0,361	
Trouvé pour H^2O :	0,111	
Soit C pour cent :	46,99	47,24
Soit H pour cent :	5,88	5,91

Le carbone et l'hydrogène n'ont pu être dosés en traitant directement le produit par le mélange de dichromate de potassium et de chromate de plomb, car la décomposition se produit déjà à froid avec dégagement de vapeurs d'aldéhyde parfaitement reconnaissables à leur odeur. Pour éviter cet inconvénient, la combustion a été opérée en deux temps.

Le corps placé dans une nacelle a été d'abord chauffé au rouge dans un courant d'oxygène et dans un tube à analyse, dont la partie antérieure contenait du chromate de plomb granulé. La combustion a été ensuite terminée en noyant la nacelle avec son résidu, placé à la partie postérieure du tube, dans un mélange fondu et pulvérisé de chromate de plomb et de dichromate de potassium et portant de nouveau au rouge dans un courant d'oxygène.

Ce corps est soluble dans l'eau, avec laquelle il donne une solution rouge jaune ; il est insoluble dans l'alcool absolu, mais il se dissout très légèrement dans l'alcool à 90° et lui communique une coloration rouge jaunâtre.

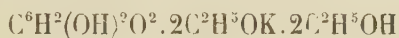
Insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine, il se dissout dans l'acide acétique en donnant une liqueur rouge intense.

Il est précipité de sa solution aqueuse par les acides forts et ne l'est pas par les acides faibles.

b). *Produit d'oxydation du dérivé formé par l'action de DEUX MOLÉCULES d'éthylate de potassium sur une molécule de benzoquinone, en liqueur alcoolique* (Dioxyquinone diéthylate potassique). — $C^6H^2(OH)^2O^2.2C^2H^5OK.2C^2H^5OH$. — Nous avons traité 4^{gr},52 (1 molécule de quinone) dissous dans 200^{cc} d'alcool absolu par 6^{gr},72 (2 molécules) d'éthylate de potassium en solution alcoolique, et nous avons traité le mélange à la température ordinaire, par un courant d'oxygène pur et sec jusqu'à refus.

Le précipité formé dans ces conditions a été recueilli dans un entonnoir à fermeture hydraulique et lavé à l'alcool absolu dans une atmosphère d'oxygène, jusqu'à ce que le liquide passe complètement incolore, puis, séché dans le vide sec.

Nous avons ainsi obtenu un produit d'un beau noir de jais. La perte de poids qu'il subit par dessiccation à 100° dans un courant d'oxygène et le dosage du potassium effectué sur le corps non desséché, indiquent qu'il répond à la formule :



Dosage de l'alcool combiné.

		Théorie pour
		$C^6H^2(OH)^2O^2.2C^2H^5OK.2C^2H^5OH$
Poids de la substance. =	0,880	
Perte de poids à 100°.. =	0,1905	
Soit pour cent..... =	21,64	23

Dosage du potassium.

		Théorie pour
		$C^6H^2(OH)^2O^2.2C^2H^5OK.2C^2H^5OH$
Poids de la substance		
au sortir de la cloche. =	0,718	
Sulfate de potassium... =	0,314	
Soit potassium..... =	0,1409546	
et potassium pour cent. =	19,63	19,50

Analyse du produit desséché à 100° dans un courant d'oxygène

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.2C^2H^5OK$
Poids de la substance :	0,2915	
Trouvé pour CO^2 :	0,4163	
Trouvé pour H^2O :	0,1392	
Soit C pour cent..... :	38,94	38,96
Soit H pour cent..... :	5,32	4,55

Dosage du potassium (dans le produit desséché à 100°).

		Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.2C^2H^5OK$
Poids de la substance :	0,6895	
Sulfate de potassium. :	0,386	
Soit potassium..... :	0,1732754	
et potassium pour cent :	25,13	25,32

Ce corps, traité à chaud par une solution de potasse, dégage de l'alcool, reconnaissable à son odeur, et donne, par distillation avec une solution alcaline, un liquide fournissant de l'iodoforme, quand on le traite par l'iode et le carbonate de soude.

Il est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge orangé intense.

Il est insoluble dans l'alcool, le chloroforme, le benzène et l'éther.

c). *Dérivé d'oxydation du produit formé par l'action de TROIS MOLÉCULES d'éthylate de potassium, sur une molécule de benzoquinone, en liqueur alcoolique.* (Tétraoxyquinone monopotassique diéthylate potassique). — $C^6(OH)^3OKO^2.2C^2H^5OK$. — Nous avons traité 4^{gr},52 (1 molécule) de quinone en solution dans 200^{cc} d'alcool absolu par 10^{gr},08 (3 molécules) d'éthylate de potassium en dissolution dans le même dissolvant, et dans le mélange, maintenu à la température ordinaire, nous avons fait passer jusqu'à refus, un courant d'oxygène sec et pur.

Le précipité formé, recueilli dans un entonnoir à fermeture

hydraulique, et lavé à l'alcool absolu dans un courant d'oxygène pur et sec, a été séché dans le vide sulfurique et soumis à l'analyse.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Théorie pour
 $C^6(OH)^3OKO^2.2C^2H^5OK$

Poids de la substance		
au sortir de la cloche :	0,307	
Trouvé pour CO^2 :	0,340	
Trouvé pour H^2O :	0,092	
Soit C pour cent :	30,20	31,75
Soit H pour cent :	3,33	3,45

Dosage du potassium.

Théorie pour
 $C^6(OH)^3OKO^2.2C^2H^5OK$

	I	II	
Poids de la substance			
desséchée sous la cloche :	1,7425	1,0195	
Sulfate de potassium :	1,120	0,641	
Soit potassium :	0,502768	0,2877449	
et potassium pour cent . . . :	28,85	28,22	30,95

Le produit analysé dégage à l'air une odeur très nette d'aldéhyde, et lorsqu'on le distille dans une cornue, traversée par un courant d'oxygène sec, on recueille quelques gouttes d'un liquide à odeur aldéhydique réduisant nettement à froid le nitrate d'argent ammoniacal.

Ces faits expliquent la trop faible teneur en carbone et hydrogène du produit analysé, une partie des groupements C^2H^5 ayant disparu à l'état de C^2H^4O . Quant à la faible teneur en potassium, elle paraît due à une dissociation produite par les lavages à l'alcool, qui ont enlevé une petite quantité de ce corps comme le montre la faible réaction alcaline du liquide de lavage.

Le mode de formation du produit $C^6(OH)^3OKO^2.2C^2H^5OK$ nous montre que, lorsque l'oxygène agit sur la quinone, en présence de trois molécules d'éthylate, la quinone fixe quatre atomes d'oxygène

et donne naissance à de la tétraoxyquinone monopotassique diéthylatepotassique.

Ce corps, de couleur chamois, est soluble dans l'eau, avec laquelle il donne un liquide rouge orangé intense, il est insoluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther et le benzène.

Il est fortement hygroscopique et se liquéfie à l'air humide en donnant un liquide noir.

d). *Dérivé d'oxydation du produit formé par l'action de QUATRE MOLECULES d'éthylate de potassium sur une molécule de benzoquinone en liqueur alcoolique.* (Tétraoxyquinone monopotassique diéthylate potassique). — $C^6(OH)^3OKO^2.2C^2H^5OK$. — Nous avons traité jusqu'à refus, par un courant d'oxygène pur et sec, une solution dans l'alcool absolu de 4^{gr},52 (1 molécule) de quinone, pour 15^{gr},44 (4 molécules) d'éthylate de potassium.

Le produit cristallisé ainsi obtenu, recueilli sur un filtre placé dans un entonnoir à fermeture hydraulique, est lavé à l'alcool absolu, dans une atmosphère d'oxygène.

Ce corps, de couleur chamois, est très hygroscopique, il se transforme à l'air humide en un liquide noir.

Desséché dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^6(OH)^3OK.O^2.2C^2H^5.OK$
Poids de la substance		
au sortir de la cloche :	0,284	
Trouvé pour CO_2 . . . :	0,3138	
Trouvé pour H_2O . . . :	0,092	
Soit C pour cent . . . :	30,13	31,75
Soit H pour cent . . . :	3,59	3,45

Dosage du potassium.

	I	II	Théorie pour $C^6(OH)^3OKO^2.2C^2H^5OK$
Poids de la substance. :	0,7395	1,093	
Sulfate de potassium.. :	0,465	0,7005	
Soit potassium..... :	0,2087385	0,31485445	
et potassium pour cent :	28,22	28,80	30,95

Ce produit a identiquement le même aspect, les mêmes propriétés et la même composition que celui que l'on obtient avec trois molécules d'éthylate de potassium, il répand comme ce dernier une forte odeur d'aldéhyde quand on l'abandonne à l'air.

Il est soluble dans l'eau, avec laquelle il donne un liquide coloré en un rouge orangé intense.

Il est insoluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther et le benzène.

La formation du composé qui prend naissance dans cette opération et qui n'est autre, en somme, que le produit que nous avons obtenu en faisant agir trois molécules d'éthylate sur une molécule de benzoquinone, peut s'expliquer de la façon suivante ; l'éthylate de potassium, agissant sur la dioxiquinone diéthylate potassique d'abord formée, a donné de l'alcool et le composé $C^6H^2(OK)^2O^2.2C^2H^5OK$. Ce corps s'oxydant, grâce à la présence des deux OK phénoliques, s'est transformé en $C^6(OH)^2(OK)^2O^2.2C^2H^5OK$ qui s'est séparé sous la forme de cristaux cunéiformes.

On voit ainsi que le terme ultime de l'oxydation de la quinone en présence de l'éthylate de potassium, se produit quand on opère en présence d'une molécule de quinone pour trois molécules d'éthylate.

2° DÉRIVÉS PEROXYDÉS FOURNIS PAR LA BENZOQUINONE
EN PRÉSENCE DE L'HYDRATE DE POTASSIUM.

a) *Produit d'oxydation du dérivé formé par l'action d'une molécule d'hydrate de potassium sur une molécule de benzoquinone*(Monoxyquinone monohydrate potassique). — $C^6H^3OHO^2.KOH$. — Nous avons ajouté, goutte à goutte, une solution aqueuse contenant 3^{gr},56 (une molécule et demie) de potasse, à 4^{gr},32 (une molécule) de quinone, en suspension dans 200^{cc} d'eau distillée, le liquide filtré, après dissolution de la quinone, a été traité par un courant d'oxygène pur.

La fixation de l'oxygène étant trop lente, à la température ordinaire, nous avons chauffé à 70-80°, et malgré cette précaution, toute absorption de gaz n'a cessé qu'au bout d'un temps très long (trois jours environ).

Le liquide, fortement coloré en noir, obtenu dans l'opération précédente, traité par quatre volumes d'alcool, a fourni un précipité noir, que nous avons recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool dans une atmosphère d'oxygène, puis séché dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

Ce corps donne avec l'eau une solution brun rouge. Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène. Son analyse a donné les nombres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^6H^3OHO^2.KOH$
Poids de la substance		
desséchée sous la cloche :	0,249	
Trouvé pour CO^2 :	0,361	
Trouvé pour H^2O :	0,0770	
Soit C pour cent..... :	39,53	40,00
Soit H pour cent..... :	3,43	2,78

Dosage du potassium.

		Théorie pour $C^6H^3OHO^2.KOH$
Poids de la substance..... :	0,681	
Trouvé : sulfate de potassium :	0,3265	
Soit potassium..... :	0,14656585	
et potassium pour cent..... :	21,52	21,66

Le corps a donc pour formule : $C^6H^3OHO^2.KOH$.

b) *Produit d'oxydation du dérivé formé par l'action de deux molécules d'hydrate de potassium sur une molécule de benzoquinone* (Dioxyquinone dihydrate potassique)¹. — $C^6H^2(OH)^2O^2.(KOH)^2$.

— Ce corps a été obtenu en ajoutant 4^{gr},48 (deux molécules) de potasse en solution dans l'alcool absolu, à 4^{gr},52 (une molécule) de quinone, dissoute dans 200^{cc} du même liquide.

La liqueur obtenue, chauffée à 70-75° au bain-marie, et traitée jusqu'à refus, par un courant d'oxygène pur et sec, a fourni un abondant précipité brun noir, nettement cristallin, très hygroscopique.

Le précipité, recueilli sur un filtre dans une atmosphère d'oxygène, a été essoré sur des plaques poreuses, sans lavage préalable à l'eau ou à l'alcool, qui le dissocient, et séché dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.2KOH$
Poids de la substance :	0,298	
Trouvé pour CO ² :	0,314	
Trouvé pour H ² O.... :	0,0955	
Soit C pour cent.... :	28,73	28,57
Soit H pour cent.... :	3,56	2,39

¹ C'est par erreur que j'ai attribué à ce composé la formule $C^6O^6K^2$ (C. R., tom. CXXI, pag. 559) : En appliquant un procédé très rigoureux d'analyse pour le dosage de l'hydrogène (voir pag. 50) j'ai constaté en effet que l'eau que j'attribuais à la grande hygroscopicité du corps était en partie de l'eau de constitution.

Ce corps est tellement hygroscopique qu'il se transforme rapidement à l'air en un liquide noir, et que pendant les manipulations qu'on lui fait subir pour procéder au dosage du carbone et de l'hydrogène, la quantité d'eau absorbée rend inexacte la détermination de l'hydrogène, par les méthodes ordinaires. Aussi le dosage de cet élément exige-t-il certaines précautions que nous allons indiquer et qui, du reste, pourraient être appliquées, avec le dispositif décrit plus loin, au dosage de l'hydrogène dans les composés organiques très hygroscopiques.

Le corps a été introduit dans une nacelle, et pesé après dessiccation complète à 110° , en se plaçant à l'abri de l'air humide. Cette nacelle a été alors placée dans la partie postérieure d'un tube à combustion de 1^m,50 de longueur dont la partie antérieure était remplie de chromate de plomb sur une longueur d'environ 0^m,80.

La partie du tube où se trouvait la nacelle était entourée d'un manchon en cuivre à deux tubulures, faisant office d'étuve à air chaud, muni d'un thermomètre à chacune de ses tubulures. La température du manchon, surveillée avec soin, était maintenue entre 110 et 115° .

Le chromate de plomb étant porté au rouge et la nacelle étant chauffée, on faisait traverser le tube par un courant d'oxygène sec jusqu'à ce qu'un tube en U à ponce sulfurique, dans lequel le gaz se desséchait à sa sortie ne changeât plus de poids.

Ce résultat étant obtenu, on supprimait l'étuve à air chaud, et l'on commençait la combustion en portant peu à peu la nacelle au rouge dans un courant d'oxygène.

Le dosage de l'hydrogène effectué comme il vient d'être dit, a donné les résultats suivants :

	I	II	Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.2KOH$
Poids de la substance. :	0,322	0,214	
Quantité d'eau trouvée :	0,0695	0,0465	
Soit H pour cent. :	2,397	2,41	2,39

Dosage du potassium.

	I	II	Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.2KOH$
Poids de la substance..... :	0,2435	0,6255	
Trouvé sulfate de potassium :	0,1735	0,445	
Soit potassium..... :	0,0777627	0,1997605	
Et potassium pour cent..... :	31,91	31,94	30,95

Ce corps est soluble dans l'eau, avec laquelle il donne un liquide orangé foncé.

Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

c) *Dissociation du composé précédent, par l'eau, avec formation de dioxyquinone monohydrate de potassium hydraté* (Dioxyquinone monohydrate potassique monohydraté¹). — $C^6H^2(OH)^2O^2.KOH.H^2O$. — En dissolvant dans beaucoup d'eau, la dioxyquinone dipotassique dont nous venons d'indiquer le mode de préparation, elle se dissocie, et, si l'on ajoute à la solution aqueuse assez d'alcool concentré pour que le titre alcoolique du mélange soit d'environ 70°, on obtient un précipité noir perdant facilement une molécule d'eau à 100°.

Dosage de l'eau perdue à 100°.

	Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.KOH.H^2O$
Poids de la substance :	
Séchée dans le vide.. :	1,123
Quantité d'eau perdue :	0,0795
Soit eau pour cent... :	7,07
	8,41

Le résultat un peu faible peut être attribué à un commencement de déshydratation du corps dans le vide.

¹ C'est par erreur que j'ai attribué à ce corps la formule C^6O^6KH (voir note pag. 49).

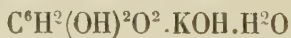
Dosage du carbone et de l'hydrogène sur le corps desséché à 100°.

	Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.KOH$	
Poids de la substance :	0,2794	
Trouvé pour CO^2 . . . :	0,375	
Trouvé pour H^2O . . . :	0,074	
Soit C pour cent. . . . :	36,60	36,73
Soit H pour cent. . . . :	2,94	2,56

Dosage du potassium.

	I	II	Théorie pour $C^6H^2(OH)^2O^2.KOH$
Poids de la substance :	0,7695	0,393	
Trouvé pour sulfate de potassium :	0,341	0,1685	
Soit potassium :	0,1530749	0,0755217	
Et potassium pour cent :	19,89	19,21	19,89

En résumé, le dérivé dioxiquinone dihydrate de potassium : $C^6H^2(OH)^2O^2.2KOH$, traité par l'eau, se dissocie, perd un atome de potassium, qui est remplacé par de l'hydrogène et donne :



d). *Produit d'oxydation du dérivé formé par l'action de TROIS MOLÉCULES d'hydrate de potassium sur une molécule de benzoquinone* (Tétraoxyquinone monopotassique monohydrate potassique) — $C^6(OH)^3OKO^2.KOH$. — Nous avons traité 4^{gr},52 (1 molécule) de quinone en suspension dans 200^{cc} d'eau par 6^{gr},72 (5 molécules) de potasse en solution aqueuse concentrée.

Le liquide, brun verdâtre, obtenu, chauffé à 70-80° et traité jusqu'à refus par un courant d'oxygène pur, a fourni une liqueur noire qui, par l'addition d'alcool concentré, a donné un précipité noir, se collant contre les parois du ballon dans lequel on fait l'opération.

Ce précipité, lavé à plusieurs reprises à l'alcool concentré, a été

dissous dans une faible quantité d'eau, et la solution évaporée dans l'étuve à 100°.

Le résidu de l'opération se présente sous la forme d'écailles noires, brillantes, insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I	II	Théorie pour $C^6(OH)^3OKO^2.KOH$
Poids de la substance			
séchée à 106°.....:	0,280	0,288	
Trouvé pour CO^2:	0,284	0,286	
Trouvé pour H^2O:	0,051	0,074	
Soit C pour cent.....:	27,65	27,08	27,07
Soit H pour cent.....:	2,02	2,85	1,50

Dosage du potassium.

		Théorie pour $C^6(OH)^3OKO^2.KOH$
Poids de la substance		
séchée à 106°.....:	0,733	
Trouvé pour SO^4K^2 ...:	0,4655	
Soit potassium.....:	0,2089695	
Et potassium pour cent:	28,507	29,32

L'analyse ci-dessus montre que, sous l'action de trois molécules de potasse en présence de l'eau, une molécule de quinone fixe quatre atomes d'oxygène, pour donner naissance à un produit qui, après dessiccation à 106°, présente la composition de la tétraoxyquinone monopotassique unie à une molécule d'hydrate de potassium.

e). *Produit d'oxydation du dérivé formé par l'action de QUATRE MOLÉCULES d'hydrate de potassium sur une molécule de benzoquinone* (Tétraoxyquinone monopotassique monohydrate de potassium hydratée). — $C^6(OH)^3OKO^2.KOH.2H^2O$. — Ce corps a été

obtenu en traitant par un courant d'oxygène une solution aqueuse contenant quatre molécules de potasse pour une de quinone. 4^{gr},52 (une molécule) de quinone, en suspension dans 200^{cc} d'eau sont additionnés de 8^{gr},96 (4 molécules) de potasse en solution aqueuse concentrée, et dans la solution obtenue, chauffée à 70-80°, on fait passer jusqu'à refus un courant d'oxygène pur.

La solution noire obtenue, traitée par l'alcool concentré, a fourni une masse emplastique, se collant contre les parois du vase. Le produit, lavé à plusieurs reprises à l'alcool concentré, a été redissous dans la plus petite quantité d'eau et séché dans le vide sulfurique.

Nous avons obtenu une substance en écailles noires brillantes, insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

L'eau dissout ce composé en se colorant en rouge brun. L'acide sulfurique le détruit en donnant un précipité brun.

La composition du produit desséché dans le vide sulfurique répond à celle d'un composé formé par une molécule de tétra-oxyquinone monopotassique monohydrate de potassium hydratée et répondant à la formule $C^6(OH)^3OKO^2.KOH^6.2H^2O$.

Ce corps chauffé à 105° perd deux molécules d'eau :

Dosage de l'eau.

	Théorie pour $C^6(OH)^3OKO^2.KOH.2H^2O$
Poids de la substance	
desséchée sous la cloche :	0,951
Quantité d'H ² O perdue. . . :	0,1145
Soit eau pour cent. :	12,04
	11,92

L'analyse de ce produit, chauffé à 105°, a donné les nombres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	Théorie pour $C^6(OH)^3OKO^2.KOH$
Poids de la substance =	0,310
Trouvé pour CO ² =	0,3095
Trouvé pour H ² O =	0,065
Soit C pour cent. =	27,22
Soit H pour cent. =	2,33
	27,07
	1,50

Dosage du potassium.

Théorie pour
 $C^6(OH)^3OKO^2.KOH$

Poids de la substance. =	0,8066	
Trouvé pour $SO^4K^2 \dots$ =	0,5365	
Soit potassium..... =	0,24083485	
Et potassium pour cent =	29,85	29,32

Le corps obtenu est donc bien de la tétraoxyquinone monopotassique unie à une molécule d'hydrate de potassium.

On voit donc que la quantité d'oxygène fixée par une molécule de quinone en présence de quatre molécules de potasse caustique, est la même que celle qui se fixe sur cette substance quand on opère en présence de trois molécules d'alcali.

L'étude des dérivés fournis par l'action de l'oxygène sur la quinone, en présence de la potasse, ou de l'éthylate de potassium, nous permet d'établir la règle suivante, au point de vue de l'oxydation de la quinone en présence des alcalis.

« Lorsque l'on oxyde une molécule de quinone, en présence d'un nombre croissant de molécules de potasse, chaque molécule alcaline amène d'abord la fixation d'un atome d'oxygène sur la quinone ; mais, dès que la quantité d'alcali atteint trois molécules, la quantité d'oxygène fixé devient constante et égale à quatre atomes d'oxygène pour une molécule de quinone. »

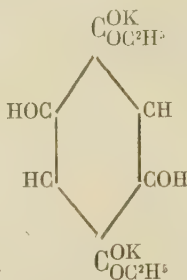
Les dérivés oxypotassiques de la benzoquinone, que nous venons de décrire, se distinguent nettement, par leur constitution, des sels alcalins d'oxyquinone obtenus par Nietzki et Benckiser en partant de l'hexaoxybenzine (voir pag. 40).

En effet, les composés que nous avons obtenus, étant en somme les produits d'oxydation des dérivés décrits dans la deuxième partie de ce travail, obtenus par l'action de l'éthylate et de l'hydrate de potassium sur la benzoquinone, leur constitution peut être exprimée, d'après les observations faites précédemment, par les formules suivantes :

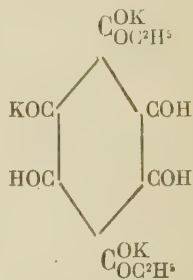
PRODUITS D'OXYDATION FOURNIS PAR LA BENZOQUINONE EN PRÉSENCE
DE QUANTITÉS VARIABLES D'ÉTHYLATE DE POTASSIUM.



Produit obtenu par l'action
d'une molécule d'éthylate.
*Monooxyquinone mono-
éthylate potassique unie
à une molécule d'alcool.*

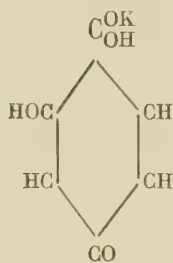


Produit obtenu par l'action
de deux molécules d'é-
thylate.
*Dioxyquinone diéthylate
potassique.*

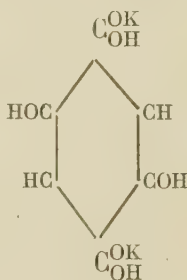


Produit obtenu par l'action
de trois ou quatre molé-
cules d'éthylate.
*Tétraoxyquinone mono-
potas. diéthylate potas.*

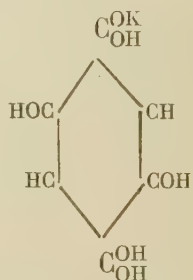
PRODUITS D'OXYDATION FOURNIS PAR LA BENZOQUINONE EN PRÉSENCE
DE QUANTITÉS VARIABLES D'HYDRATE DE POTASSIUM.



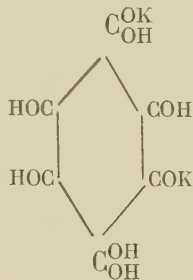
Produit obtenu par l'action
d'une molécule d'hydrate
de potassium.
*Monooxyquinone mono-
hydrate potassique.*



Produit obtenu par l'action
de deux molécules d'hy-
drate de potassium.
*Dioxyquinone dihydrate
potassique.*



Produit obtenu en disso-
ciant par l'eau la dioxy-
quinone d'hydrate potas.
*Dioxyquinone monohy-
drate potas. monohydraté*



Produit obtenu par l'action de trois ou quatre molécules d'hydrate de potassium.
Tétraoxyquinone monopotassique monohydrate potassique hydraté.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de mon travail, j'ai indiqué :

I. La préparation et l'étude de l'acide quinone di-o-amino-benzoïque et de ses dérivés chlorobenzoylé, nitrosé et potassique.

II. La préparation de l'acide quinone di-o-aminobenzoïque-o-imidobenzoïque et la démonstration du fait, que les acides aminobenzoïques se comportent vis-à-vis de la quinone, comme des amines à fonction simple, la quinone jouant le rôle d'une dicétone ¹.

III. L'obtention des dérivés suivants :

Acide quinone m-aminobenzoïque ;

Acide quinone di-m-aminobenzoïque ;

Acide quinone di-m-aminobenzoïque-m-imidobenzoïque ;

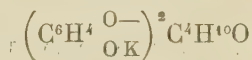
Acide quinone di-p-aminobenzoïque.

IV. La préparation de l'acide dichloroquinone di-o aminobenzoïque a permis d'observer que, tandis que l'aniline, agissant sur la trichloroquinone donne un dérivé résultant de la substitution de deux groupements $\text{AzH.C}^6\text{H}^5$ à deux atomes de chlore, l'acide o-aminobenzoïque donne un produit résultant du remplacement de l'atome d'hydrogène quinonique par $\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ pendant que le même groupement est substitué à un seul atome de chlore.

¹ Ces premières recherches ont été faites en collaboration avec M. J. Ville.

Les dérivés potassiques que j'ai pu obtenir et que j'ai étudiés dans la deuxième partie de mon travail, sont les suivants :

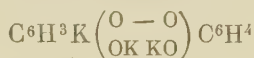
V. La quinhydrone bipotassique unie à une molécule d'éther :



VI. L'hydroquinone monopotassique unie à une molécule d'hydroquinone



VII. La quinhydrone bipotassique avec substitution d'un atome de potassium à un atome d'hydrogène du noyau :



VIII. La quinone monohydrate potassique : $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 \cdot \text{KOH}$.

IX. La quinone monoéthylate potassique : $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{OK}$.

X. La quinone diéthylate potassique : $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 \cdot 2\text{C}^2\text{H}^5\text{OK}$.

XI. La monooxyquinone monoéthylate potassique unie à une molécule d'alcool : $\text{C}^6\text{OH} \cdot \text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{OK} \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

XII. La dioxyquinone diéthylate potassique :



XIII. La tétraoxyquinone monopotassique diéthylate potassique :



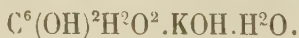
XIV. La monooxyquinone monohydrate potassique :



XV. La dioxyquinone dihydrate potassique :



XVI. La dioxyquinone monohydrate potassique hydratée :



XVII. La tétraoxyquinone monopotassique monohydrate potassique dihydratée : $\text{C}^6(\text{OH})^3\text{OKO}^2 \cdot \text{KOH} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

En résumé, les différents dérivés quinoniques dont nous venons de faire l'étude, viennent à l'appui des faits déjà connus, qui établissent la nature dicétonique de la benzoquinone.

Quant au mode de formation des deux séries : oxyquinone éthylate potassique et oxyquinone hydrate potassique, il permet de formuler les règles d'oxydation de la quinone en présence des alcalis.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

EBULLITION ET SES APPLICATIONS A LA CHIMIE.— Détermination cryoscopique du poids moléculaire des corps.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 mai 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS

GRÉARD.

MONTPELLIER, TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE CHARLES BOEHM.
